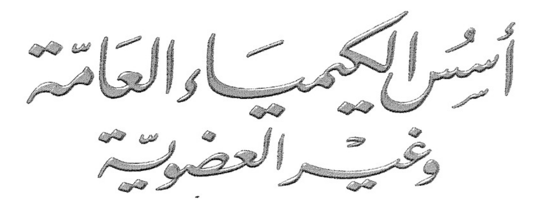


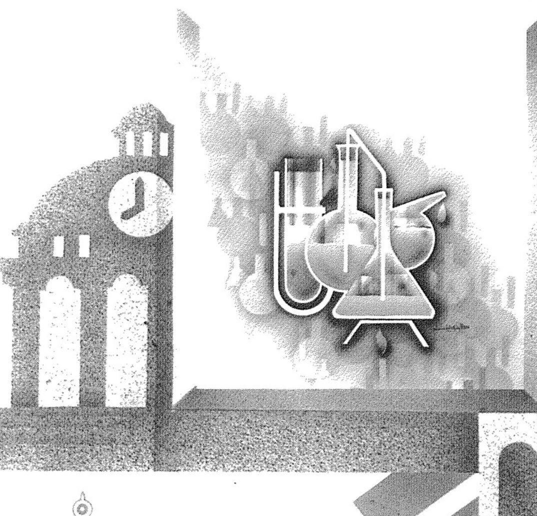
(٧)



أسس الكيمياء العامة وغير العضوية

الدكتور/ أحمد مدحت إسلام

الدكتور/ مصطفى محمود عمارة







سلسلة الفكر العربى
لمراجع العلوم الأساسيّة
- ٧ -

أسس الكيمياء العامّة وغير العضويّة

الدكتور أحمد مدحت إسلام
أستاذ الكيمياء المتفرغ
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الدكتور مصطفى محمود عمارة
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الطبعة الأولى
١٤٢٠هـ - ٢٠٠٠م

ملتزم الطبع والنشر
دار الفكر العربى
٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة
ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٥٤٠ أحمد مدحت إسلام.

أح أس أسس الكيمياء العامة وغير العضوية/ أحمد مدحت إسلام، مصطفى محمود عمارة. ـ القاهرة: دار الفكر العربى، ٢٠٠٠.

٣٣٦ص: إيض؛ ٢٤سم . ـ (سلسلة الفكر العربى لمراجع العلوم الأساسية؛ ٧)

تدمك: ٠- ١٢٤٦ - ١٠ - ٩٧٧.

١- الكيمياء. ٢- الكيمياء غير العضوية. ٣- الكيمياء الفيزيائية.. أ- مصطفى محمود عمارة، مؤلف مشارك. ب- العنوان. ج- السلسلة..

أميرة للطباعة

عابدين . تليفون ٣٩١٥٨١٧



تقديم السلسلة

الحمد لله رب العالمين. خلق الإنسان، علّمه البيان،

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد النبى الأمى العربى الصادق الأمين، وعلى آله وصحبه والتابعين بإحسان إلى يوم الدين.

أما بعد،

فإن اللغة - أىّ لغة - هى وسيلة التواصل الفكرى بين أبناء الأمة الواحدة، وهى فى الوقت نفسه تمثل حاجة ملحّة، وضرورة لا غنى عنها لكل أمة تشرع فى النهوض من كبوتها وتسعى إلى اللحاق بركب الحضارة، مؤمنة بالدور الأساسى للعلوم الأساسية والتطبيقية والتقنية فى صنع التقدم والرقى.

هذه الحقيقة التاريخية استوعبها علماء الحضارة العربية الإسلامية عندما ترجموا معارف السابقين إلى اللغة العربية، واستوعبها أيضا الغربيون عندما ترجموا علوم الحضارة العربية الإسلامية فى أوائل عصر النهضة الأوربية الحديثة، وتعيها اليوم كل الأمم التى تدرس العلوم بلغاتها الوطنية، فى سعى حثيث نحو المشاركة الفعالة فى إنتاج المعرفة وتشييد صرح الحضارة المعاصرة.

ولقد أضحى أمر تعريب العلم والتعليم ضرورة من ضرورات النهضة العلمية والتقنية التى تنشدها أمتنا العربية الإسلامية لكى تستأنف مسيرتها الحضارية بلغة القرآن الكريم الذى حفظها قوية حية فى النفوس على الرغم من الوهن الذى أصاب أهلها، وما ذلك إلا لأن الله سبحانه وتعالى قد خصّها بصفات تميزها على غيرها، وكفلها بحفظه حين تكفّل بحفظ قرآنه العظيم.

والحديث عن هذه الضرورة الحضارية لتعريب العلم والتعليم قد تجاوز الآن مرحلة الإقناع بالأدلة والبراهين المستقاة من حقائق التاريخ ومعطيات الواقع المعاش، وعليه أن ينتقل إلى مرحلة التخطيط والتنفيذ، وفق أسس وضمانات منهجية مدروسة، وعن طريق آليات ومؤسسات قادرة على إنجاز المشروع الحضارى الكبير. ذلك أن اجتياز حالة التخلف العلمى والتقنى التى تعيشها الأمة العربية والإسلامية يجب أن يصبح هدفا عزيزا تُستحث لأجله الهمم، وتستثار العزائم.

ودار الفكر العربى ـ من جانبها ـ قد استشعرت خطورة تأخير هذا المشروع الحضارى الكبير، فسعت جاهدة إلى تحقيق الهدف النبيل، وشرعت فى إعداد «**سلسلة مراجع العلوم الأساسية**» فى مجالات الكيمياء والفيزياء والرياضيات والفلك والچيولوچيا وعلوم الحياة، بحيث تخاطب قارئ العلوم فى مراحل العمر المختلفة بصورة عامة، وطلاب المرحلتين الثانوية والجامعية على وجه الخصوص، فى ضوء الأهداف الآتية:

* ربط المادة العلمية بما يدرسه الطلاب فى مناهجهم الدراسية، وعرضها على نحو يوافق التصور الإسلامى للمعرفة، ويحقق أهداف وغايات التربية الإسلامية الرشيدة.
* إثراء الثقافة العلمية لدى الطلاب والارتقاء بذوقهم العلمى مع تنمية الجانب التجريبى والتطبيقى لتعويدهم حسن الاستفادة من كل ملكات الفكر والعمل التى وهبها الله ـ سبحانه وتعالى ـ للإنسان.
* إبراز الدور الرائد الذى قام به علماء الحضارة العربية الإسلامية ـ قديما وحديثا ـ فى دفع مسيرة التقدم العلمى.
* تتبع نمو المفاهيم العلمية وصولا إلى أحدث الكشوف والمخترعات، وذلك بهدف غرس منهجية التفكير العلمى لدى الطلاب، وتوسيع مداركهم إلى أبعد من حدود الموضوعات الدراسية المقررة عليهم.
* الالتزام بما أقرته مجامع اللغة العربية من مصطلحات علمية، ويفضل أكثرها شيوعا مع ذكر المقابل الأجنبى.

وقد عهدت **دار الفكر العربى** بالمسئولية العلمية إلى هيئة استشارية تتولى التخطيط لإصدارات هذه السلسلة، واستكتاب أهل الخبرة والاختصاص من علماء الأمة ومفكريها، ومناقشة الأعمال المقدمة قبل صدورها.

﴿رَبَّنَا لا تُزِغْ قُلُوبَنَا بَعْدَ إِذْ هَدَيْتَنَا وَهَبْ لَنَا مِن لَّدُنكَ رَحْمَةً إِنَّكَ أَنتَ الْوَهَّابُ ﴿٨﴾﴾ [آل عمران].

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

احمد فؤاد باشا

سلسلة الفكر العربى
لمراجع العلوم الاساسية

الهيئة الاستشارية

جميع المراسلات والاتصالات على العنوان التالى:

دار الفكر العربى

سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية

٩٤ شارع عباس العقاد . مدينة نصر . القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ . ٢٧٥٢٩٨٤ . فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

بسم الله الرحمن الرحيم

تقديم

يشتمل هذا الكتاب على التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة ونظرياتها وبعض الحقائق التجريبية التي أدت إلى معرفة تركيب الذرة الداخلي، وهو يتناول بالشرح والتفصيل نظرية بوهر، ونظرية الميكانيكا الموجية، والأعداد الكمية وغيرها.

كذلك يحتوي الكتاب على شرح للتسلسل التاريخي للجدول الدوري للعناصر والعلاقة بين التركيب الإلكتروني لذرات العناصر ووضعها في الجدول الدوري، كما اشتمل الكتاب أيضًا على التركيب الجزيئي والشكل الهندسي للجزيئات، ونظرية الأوربتالات الجزيئية والأيونات المتراكبة والمركبات التناسقية.

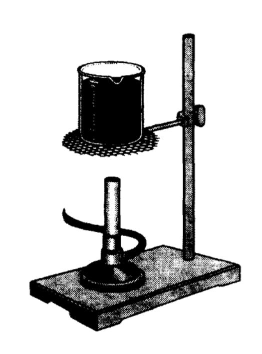
ويحتوي الكتاب أيضًا على دراسة شاملة للخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري من المجموعة السابعة إلى المجموعة الأولى مع شرح تفاعلاتها وذكر مركباتها الهامة، يضاف إلى ذلك بعض الدراسات الخاصة بالهدروجين والأوزون والماء وفوق أكسيد الهدروجين والغازات الخاملة.

وهذا الكتاب يعطي الطالب فكرة شاملة عن **أسس الكيمياء العامة وغير العضوية،** وهو يحتوي على كافة المعلومات التي تهم الطلاب الذين يدرسون هذه المادة في المراحل الأولى من الدراسة الجامعية في مختلف الكليات المعملية، ونرجو أن يكون عونًا لهم على دراسة هذا الفرع من العلم، وأن يكون مرجعًا وافيًا لهم في هذا المجال.

والله ولي التوفيق،،

المؤلفان

محتويات الكتاب



الباب الأول
النظرية الذرية

مقدمة

عندما نتأمل الكون المحيط بنا، ونستعرض أحدث النظريات المتعلقة ببدايته وكيفية وصوله إلى الوضع الراهن الذي نراه اليوم، نجد أن العلماء يعتقدون أن بدايته كانت مركزة فيما يشبه نقطة في منطقة، أو منطقة في شبه نقطة، وأنه حدث منذ ما يقرب من ثمانية عشر بليونًا من الأعوام ما يسمى بالانفجار الكبير "Big Bang"، وكانت درجة حرارة هذا الانفجار نحو مليون درجة حرارة مطلقة، وبذلك فإن المواد الأساسية الناتجة من الانفجار كانت تمتلك قدرًا هائلاً من الطاقة الكيناتيكية التي أدت إلى اتحاد بعضها ببعض لتكوين الكون في صورته التي نراها عليه اليوم.

ومع تمدد الكون بدأت درجة الحرارة في الانخفاض، وبدأت مكوناته في الاقتراب معًا وبدأ بعضها يتماسك بالبعض الآخر بتأثير قوى متعددة، منها قوى قصيرة المدى (قوى كبيرة)، وأخرى بعيدة المدى (قوى صغيرة)، وقد تسببت القوى الأولى في اتحاد البروتونات بالنيوترونات لتكوين نوى الذرات "Nuclei"، أما القوى الثانية، وهي قوى كهرومغناطيسية، فقد أدت إلى الربط بين الإلكترونات والقوى المختلفة لتكوين الذرات "Atoms".

ولقد قدمت النظرية الذرية الحديثة الأسس التي أقيم عليها علم الكيمياء الحديث، وبذلك فإن الفهم الحقيقي للنظرية الذرية وأسلوب التفاعل بين الذرات يعد محورًا هامًا لفهم علم الكيمياء.

ونظرًا لأن الذرات المفردة لا يمكن وزنها أو قياسها، ويصعب اختبارها بطرق مباشرة، فإنه يلزم استخدام براهين وأدلة غير مباشرة لإمكان تطوير النظرية الذرية الحديثة.

وعلى الرغم من استقرار مفهوم النظرية الذرية اليوم، إلا أن بعض علماء القرن التاسع عشر، مثل «ويلهلم أوستوالد» كان لا يؤمن بوجود ما يسمى بالذرات، وكان البعض الآخر يعتبر أن النظرية الذرية ما هي إلا نموذج قريب من الحقيقة، مثل «مايكل فاراداي»، ومع ذلك فقد كان هناك من يعتقدون اعتقاداً جازماً في وجود الذرات، مثل العالم «بولتزمان»، والعالم «فانت هوف».

وحتى عام ١٩٠٤ حيث عقد مؤتمر كبير في مدينة سانت لويس بالولايات المتحدة، وحضره نخبة ممتازة من علماء ذلك الزمان، ظل هذا السؤال المحير قائماً، هل الذرات حقيقة واقعة، أم هي شيء أقرب إلى الخيال؟ وربما يكون من المفيد استعراض التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة منذ القرون السابقة للميلاد.

التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة ونظرياتها:

ترجع الفكرة القائلة بأن المادة تتكون من دقائق صغيرة جداً سميت بالذرات إلى العصر اليوناني الأول، وبالتحديد في القرن الخامس قبل الميلاد؛ حيث اقترح العالمان «ليوسيباس» و«ديموقراط» أن المادة لا يمكن أن تنقسم بطريقة لا نهائية، وأن انقسامها يؤدي في نهاية الأمر إلى دقائق صغيرة لا تقبل الانقسام وأطلق عليها اسم ذرات "Atoms"، وقد اشتقت كلمة «أتوم» من اللغة الإغريقية، وهي تعني عدم الانقسام.

ولم تكن نظريات الإغريق القديمة مبنية على أي أساس علمي أو تجريبي، ولكنها كانت مجرد أفكار وافتراضات، وظل الحال على ذلك حتى منتصف القرن السابع عشر وبداية القرن الثامن عشر، حينما بدأ بعض العلماء المرموقين أمثال «روبرت بويل» (١٦٦١)، و«إسحق نيوتن» (١٧٠٤) يقرون بوجود الذرات، وفي بداية القرن التاسع عشر اقترح العالم المشهور «جون دالتون» (١٨٠٨) المفهوم الحقيقي للنظرية الذرية المعروفة، والذي نتج عنه مفهومنا اليوم لعلم الكيمياء، وتتلخص هذه النظرية في أن كل عنصر يتكون من دقائق (ذرات) متماثلة وغير قابلة للانقسام. وقد نجحت هذه النظرية في تفسير بعض نتائج التجارب وما أدت إليه من استنتاجات مثل قوانين النسب الثابتة والمتضاعفة والمتبادلة، كما أفادت إلى حد كبير في تقسيم العناصر ووضعها في الجدول الدوري، إلا أن هذه الصورة بدأت في التغير بعد أن نشأت عدة مفاهيم على درجة كبيرة من الأهمية، وهي الوزن الذري، والوزن الجزيئي، والجرام ذرة، والجرام جزيء (مول)، وأن عدد الذرات (أو الجزيئات) التي توجد في جرام ذرة (أو جرام جزيء) من المادة هو مقدار ثابت لجميع المواد ويعرف بعدد أفوجادرو (N)، ويساوي $٦,٠٢٣ \times ١٠^{٢٣}$.

الحقائق التجريبية عن خصائص الذرة وتركيبها الداخلي:

شهدت الفترة التي تقع في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين مولد تجارب عملية عديدة أدت في مجموعها إلى التركيب الدقيق للذرة، ويمكن تلخيص بعض هذه التجارب فيما يلي:

١ ـ اكتشف العالم «مايكل فاراداي» (١٨٣٢ ـ ١٨٣٣) العلاقة بين كمية الكهرباء المارة في محلول وكمية المادة المترسبة عند الأقطاب الكهربائية، وعلاقتها أيضًا بكمية تحلل هذه المواد، ويعد «فاراداي» هو أول من وضع أسس قوانين التحليل الكهربائي وبين أن كمية التيار الكهربائي المارة في موصل ما ترتبط بكمية معينة سميت بالإلكترون، وأن الوزن المكافئ لأي مادة يحمل نفس الكمية من الكهرباء، وهي الفاراداي (واحد مول من الإلكترونات). كذلك يحمل أيون أي مادة كمية من الكهرباء قدرها "nF" كولوم؛ (حيث n هي تكافؤ الأيون، وF هي وحدة الفاراداي).

وقد أدت هذه التجارب إلى اقتراح العالم جورج جونستون ستوني (١٨٧٤) أن وحدة الشحنة الكهربائية متصلة اتصالاً وثيقًا بالذرة، وأطلق عليها عام ١٨٩١ اسم الإلكترون لأول مرة.

٢ ـ أدت تجارب العالم «جوليوس بلاكر» عام ١٨٥٩ الخاصة بالتفريغ الكهربائي خلال الغازات إلى أن الذرة تتكون من جسيمات سالبة وأخرى موجبة، كما أدت إلى اكتشاف أشعة رونتجن والمسماة أيضًا باسم أشعة إكس "X-rays"، وهي عبارة عن موجات كهرومغنطيسية متعادلة كهربائيًا وموجاتها قصيرة (λ: ١٠^-٦^ - ١٠^-٨^ سم)، وقد استخدمت هذه الأشعة في دراسة التركيب الذري والعدد الذري وإعادة ترتيب العناصر في الجدول الدوري.

٣ ـ اتضح من دراسة ظاهرة النشاط الإشعاعي أن الإشعاعات الصادرة من عنصر مشع مثل الراديوم، ليست متجانسة ولكنها تتكون كما يلي:

أ ـ **جسيمات ألفا "α-Particles"**: وهي عبارة عن ذرات هليوم متأينة مرتين وتصل سرعتها إلى نحو ٢٠٠٠٠ كيلومتر/ثانية، وقدرتها على النفاذ خلال الأجسام ضئيلة بحيث يسهل امتصاصها وحجزها إذا اعترضت مسارها صفيحة من الألومنيوم سمكها ١و. سم.

ب ـ **جسيمات بيتا "β-Particles"**: وهي جسيمات كتلتها نحو ١:١٨٤٥ من كتلة ذرة الهدروجين، وتحمل شحنة سالبة، وتقترب سرعتها من سرعة الضوء، ولها قدرة عالية على اختراق الأجسام، إلا أن قدرتها على تأين الغازات أضعف من قدرة جسيمات ألفا.

ج - **أشعة جاما "γ-Rays"**: وهي عبارة عن ذبذبات إلكترومغنطيسية وليست جسيمات مشحونة، وتنطلق بسرعة الضوء ولا تتأثر بالمجال المغنطيسي أو المجال الكهربائي، ويتوقف طول موجاتها على خصائص مصدرها.

ويوضح الجدول التالي جدول (١ - ١) خصائص هذه الإشعاعات:

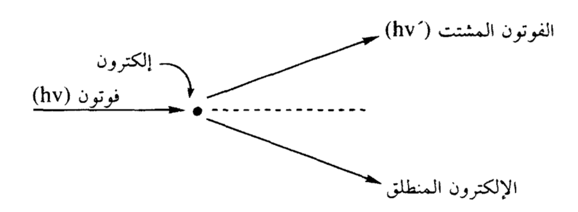
جدول (١ - ١)

النوع	التركيب	الشحنة
ألفا	جسيمات تتكون من ٢ بروتون و٢نيوترون	+ ٢
بيتا	جسيمات (إلكترونات)	١-
جاما	إشعاع كهرومغنطيسي قصير الموجات	صفر

٤ - ظاهرة إشعاع الجسم الأسود "Black Body Radiation": لوحظ أن الأجسام الساخنة تنبعث منها بعض الإشعاعات، ووجد أن معدل انبعاث هذه الإشعاعات يزداد بزيادة درجة حرارة الجسم. وإذا كانت تعتمد فقط على درجة حرارة الجسم المصدر لها فتسمى هذه الظاهرة باسم الإشعاع الحراري، وإذا وجد أنها لا تعتمد على طبيعة الجسم نفسه، فإنها تسمى ظاهرة إشعاع الجسم الأسود. وقد وجد أن طاقة الأشعة المنبعثة من الجسم الأسود (الإشعاع المثالي) ليست منتظمة، ولكنها تمر بقيم عظمى، وأول من قام بهذه الدراسات هما العالمان "فين» "Wien" (١٨٩٦) و«رايلي» (١٩٠٠)، ثم تلاهما العالم «ماكس بلانك» عام (١٩٠٠).

٥ - ظاهرة الكهروضوئية "Photoelectric Effect": اكتشفت هذه الظاهرة عام (١٩٠٥)، فقد وجد أنه عندما يصطدم شعاع ضوئي ذو طاقة معينة بسطح فلز ما، فإن الإلكترونات تنطلق من هذا السطح عندما يكون تردد هذا الشعاع (υ) أكبر من قيمة معينة (υ_0). ولقد فسرت هذه الظاهرة على أساس أن شعاع الضوء يتم امتصاصه في صورة حزم طاقية غير متصلة (hv) أطلق عليها العالم «أينشتاين» اسم الفوتونات "Photons".

٦ - ظاهرة تشتت كومبتون "Compton Scattering": أول من سجل هذه الظاهرة هو العالم كومبتون (١٩٢٢)، فقد وجد أنه عند اصطدام فوتون بسطح ما فإنه يحيد عن مساره وتتغير طاقته من (hv) إلى (hv´)، أي يتغير تردده، على حين يتحرك الإلكترون من مكانه الوضعي الساكن الأول. وتعد هذه الظاهرة دليلاً على وجود خصائص مادية للإشعاعات الكهرومغنطيسية.



٧ ـ الطيف الذري "Atomic Spectrum": عند مرور الإشعاعات الصادرة من ذرة ساخنة في أنبوبة تفريغ على منشور، يلاحظ ظهور عدة خطوط طيفية عند استقبالها على ألواح فوتوغرافية، وسوف نتعرض لهذه الظاهرة بتفصيل أكثر فيما بعد.

وتدل التجارب السابقة على وجود أكثر من دليل على أن الذرة لها تركيب داخلي، وأن الفكرة القديمة القائلة بأن الذرة غير قابلة للانقسام لا يمكن أن تكون صحيحة، وإلا كيف يمكن تفسير الظواهر المعملية السابقة. وقد وضحت كل هذه التجارب أن الذرة قابلة للانقسام؛ فهي تعطي أشعة سالبة عبارة عن جسيمات لها خصائص الإلكترونات، وتماثل تلك التي اكتشفت في أشعة المهبط، وقد تم الاستفادة من أشعة بيتا (جسيمات بيتا) في حساب عدد الإلكترونات التي توجد في المحيط الخارجي للذرة، كذلك تعطي الذرة جسيمات أخرى موجبة وهي جسيمات ألفا، وقد أفاد كل ذلك في دراسة التركيب العام للذرة (انظر تجربة رزرفورد)، كما أفادت في إيجاد عدد الشحنات الموجبة في نواة الذرة.

تجربة رزرفورد:

قام العالم الإنجليزي رزرفورد "Rutherford" عام (١٩١١) بتجربة هامة استخدم فيها جسيمات ألفا لتوضيح التركيب الداخلي للذرة، وقد سلط رزرفورد في هذه التجربة جسيمات ألفا على شريحة رقيقة جدًا من الذهب لا يزيد سمكها على ٠,٠٠٠٤ من السنتيمتر، ولاحظ أن أغلب جسيمات ألفا اخترقت هذه الشريحة، وأن عددًا قليلاً منها قد انحرف عن مساره، وقليلاً جداً منها قد اصطدم بشيء ما في هذه الشريحة وعاد إلى منبعه.

وقد استنتج رزرفورد من هذه التجربة أن هناك نواة موجودة في مركز الذرة، ويتركز فيها وزن الذرة وشحنتها الموجبة، كما استنتج أن الإلكترونات التي تشغل معظم حجم الذرة موجودة خارج النواة وتدور حولها على مسافات بعيدة منها، ولذلك مرت أغلب جسيمات ألفا فيها دون انحراف.

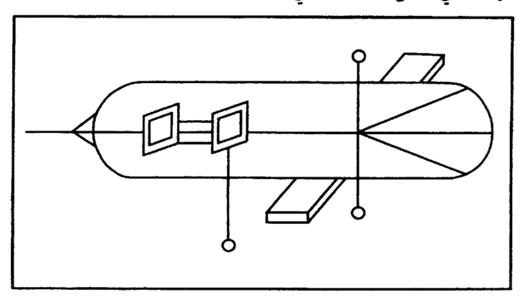
وبما أن الذرات متعادلة كهربائيًّا، فإن أي ذرة لا بد أن يكون بها عـدد مماثل من الإلكترونـات يساوي عدد ما بهـا من بروتونات موجبـة. ولكي يفسر رزرفـورد الكتلة الكلية للذرة، فقد اقترح وجود جسيمـات متعادلة في نواة الذرة، ولكن يصعب تمييزها ودراسة خواصهـا بسبب عدم حملها لشحـنات كهربائية، وقد تمكن العـالم الإنجليزي «جـيمـس شـادويك» "James Chadwick" عـام (١٩٣٢) من التـعرف علـى هذه الجسيمات المتعادلة وأطلق عليها اسم النيوترونات "Neutrons".

خواص مكونات الذرة الرئيسية:

المكونات الأساسية للذرة هي الإلكترونات، والبروتونات، والنيوترونات، وفيما يلي خواص هذه المكونات:

تعيين النسبة $\frac{e}{m}$ للإلكترون:

تمكن العالم طومسون (١٨٩٧) من تعيين القيمة العددية لنسبة شحنة الإلكترون (e) إلى كتـلته (m) باستخدام انحراف مسار شعاع أشعـة المهبط في أنبوبة تفريغ كهربائي محاطة بمجالين أحـدهما مجال مغنطيسي والآخر مجال كهربائي، ومـتعامدين أحدهما على الآخر كما في شكل (١-١) التالي:



شكل (١-١)

تجربة طومسون لتعيين $\frac{e}{m}$ للإلكترون

انحراف مسار أشعة المهبط: (a) في وجود المجال المغنطيسي

(b) في وجود المجالين الكهربائي والمغنطيسي

(C) في وجود المجال الكهربائي.

إذا كانت شحنة الإلكترون (e)، وكتلته (m)، وسرعته (v)، وتحرك شعاع إلكتروني بين مجال مغنطيسي شدته (H)، ومتعامد عليه، فإنه ينحرف عن مساره ويصبح في مسار دائرة نصف قطرها (r) بتأثير هذا المجال المغنطيسي. والقوة المؤثرة على الإلكترون قيمتها (Hev)، وهي تعادل تمامًا القوة الطاردة المركزية على الإلكترون والتي تقدر بحاصل ضرب كتلة الإلكترون (m) في عجلته ($\frac{v^2}{r}$) وينتج بذلك أن:

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad \text{----------} \quad (١)$$

أو

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \quad \text{----------} \quad (٢)$$

ولتعيين قيمة $\frac{e}{m}$ فإننا نستخدم المجال الكهربي المتعامد على المجال المغنطيسي بحيث نعيد الإلكترون من مساره الدائري نتيجة استخدام المجال المغنطيسي إلى المسار المستقيم، وعندئذ تتساوى قوى المجالين وتصبح:

$$Ee = Hev \quad \text{-----------} \quad (٣)$$

حيث E هي شدة المجال الكهربي المستخدم في التجربة.

وينتج من المعادلة (٣) أن:

$$V = \frac{E}{H} \quad \text{----------} \quad (٤)$$

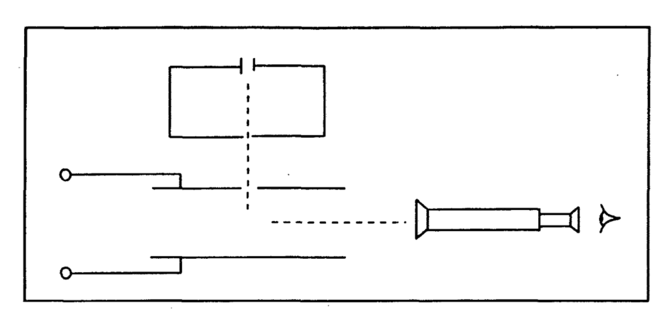
وبالتعويض في (٢) من المعادلة (٤) نجد أن:

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2r} \quad \text{------------} \quad (٥)$$

وبذلك يمكن الحصول على قيمة $\frac{e}{m}$ معمليًا حيث إنه من الممكن قياس كل من (E)، (H)، (r)، وقد وجد أن هذه القيمة ثابتة دائمًا مهما كان نوع الغاز المستخدم في التجربة وتساوي -١,٧٥٩×١٠^٨ كولوم لكل جرام.

تقدير شحنة الإلكترون المطلقة

تمكن «ميليكان» عام ١٩٠٩ من تقدير الشحنة الحقيقية على الإلكترون بواسطة تجربة «قطرة الزيت»، ويتكون الجهاز المستخدم في هذه التجربة من صفيحتين معدنيتين (A)، (B) ويمكن شحنهما ببطارية لها جهد كهربائي عالٍ (شكل ١ - ٢).



(شكل ٢ - ١)

تجربة قطرة الزيت لميليكان
لتعيين شحنة الإلكترون

ويستخدم جهاز رش (D) يخرج منه رذاذ دقيق جداً من الزيت وتمر منه قطرة صغيرة من خلال الفتحة (E) إلى الفراغ الواقع بين الصفيحتين، وتتم مراقبة حركة هذه القطرة بواسطة منظار لحساب الزمن اللازم لسقوط القطرة أو القطرات بين القطبين بتأثير الجاذبية الأرضية ولزوجة الهواء الموجود داخل الجهاز.

وعند إمرار حزمة من الأشعة السينية في داخل الجهاز؛ فإنها تصطدم بالذرات المكونة للهواء وتحولها إلى أيونات موجبة وإلى إلكترونات سالبة، وعند مرور القطرة خلال هذا الوسط؛ فإنها سوف تكتسب إما شحنة موجبة عند اصطدامها بأيون موجب، وإما شحنة سالبة عند اصطدامها بإلكترون، وعند توصيل التيار الكهربائي ذي الجهد العالي إلى أسفل الصفيحتين؛ فإن القطرة المشحونة سوف تتحرك إما إلى أعلى وإما إلى أسفل حسب شحنتها ونوع المجال الكهربائي بين الصفيحتين (A)، (B)، وبذلك يمكن قياس الزمن اللازم لتحرك القطرة إلى أعلى في اتجاه مضاد لتأثير الجاذبية الأرضية.

وإذا كانت سرعة سقوط القطرات بتأثير الجاذبية الأرضية في غياب المجال الكهربائي هي U_1؛ فإن $U_1=km'g$.

حيث (m') هي كتلة القطرة، و(g) هي عجلة الجاذبية الأرضية، و(k) مقدار ثابت يتوقف على لزوجة الهواء وعلى حجم القطرة.

وإذا شحنت الصفيحة العليا (A) بشحنة مخالفة للشحنة الموجودة على قطرة الزيت بحيث تكون قوة التجاذب الكهربائي أقوى من القوة الناشئة عن الجاذبية الأرضية؛ فإن القطرة سوف تتحرك بسرعة U_2 إلى أعلى. ويمكن حساب هذه السرعة من المعادلة التالية:

$$U_2 = k(Xe - m'g)$$

حيث (X) هي شدة المجال الكهربائي، (e) هي الشحنة الموجودة على القطرة. وبقسمة U_1 على U_2 ينتج الآتي:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{m'g}{He - m'g}$$

وبذلك يمكن حساب قيمة (e) وقد وجد أنها تساوي -١,٦٠٢×١٠^-١٩ كولوم. وباستخدام هذه القيمة (e) وقيمة ($\frac{e}{m}$) يمكن حساب كتلة الإلكترون كما يلي:

$$\frac{e}{m} = -١,٧٥٩ \times ١٠^{٨}\ \text{كولوم/جم} = \frac{-١,٦٠٢ \times ١٠^{-١٩}}{m}\ \text{كولوم}$$

∴ m = ٩,١١×١٠^-٢٨ جم وهي كتلة الإلكترون.

البروتون

إذا أزيل إلكترون أو أكثر من الذرة المتعادلة أو من جزيء ما؛ فإنه يتبقى جزء يحمل شحنة موجبة وتساوي هذه الشحنة مجموع عدد الإلكترونات التي أزيلت من الذرة، ومثال ذلك أنه إذا أزيل إلكترون واحد من ذرة النيون (Ne)؛ فإنه يتبقى أيون النيون (Ne^{+})، وإذا أزيل منها إلكترونين؛ فإنه يتبقى أيون النيون (Ne^{++}).

ولقد تمكن العالم «يوجين جولد شتاين» "Eugen Goldstein" عام (١٨٨٦) أن يحصل على أشعة أسماها الأشعة الموجبة (Positive Rays) ثم تمكن العالم «فين» (١٨٩٨)، والعالم «طومسون» (١٩٠٦) من إيجاد قيمة ($\frac{e}{m}$) لهذه الأيونات الموجبة بنفس الطريقة التي استخدمت للحصول على قيمة ($\frac{e}{m}$) للإلكترون في حالة أشعة المهبط.

وقد وجد أن ($\frac{e}{m}$) للأيون الموجب للهدروجين والذي أطلق عليه اسم البروتون، تساوي ٩,٥٧٩١×١٠^٤ كولوم/جم، وبما أن شحنة البروتون الواحد تساوي نفس شحنة الإلكترون - وإن كانت تختلف عنها في الإشارة - فإن شحنة البروتون هي ١,٦٠٢×١٠^-١٩ كولوم، وبذلك تصبح كتلة البروتون ١,٦٧٢٦×١٠^-٢٤ جم.

النيوترون

بما أن الـذرة متعادلـة كهربائـيًّا؛ فإن هذا يسـتلزم احتـواءها على نفس الـعدد من الإلكترونات والبروتـونات، وبما أن وزن الذرة يتركز في نواتها ومـا بها من بروتونات؛ فإن زيادة الوزن الذري عن عدد البروتونات في بـعض الحالات أدى إلى افتراض العالم «رزرفورد» عام (١٩٢٠) وجود بـعض الجسيمات في نواة الـذرة لا تحمل أي نوع من الشـحنات، ونظـرًا لأن هذه الجـسيمـات لا تحـمل شحـنات؛ فإنه يـصعب تـمـييز خصائصها، وفي عام (١٩٣٢) نشر العالم «جـيمس شادويك» بحثًا وضح فيه وجود ما يسمى بالنيوترون، ووجد أن كتلته تساوي ١,٦٧٤٩×١٠⁻٢٤، وهي أكبر قليلاً من كتلة البروتون.

ويوضح الجدول التالي المكونات الأساسية للذرات:

الجسيم	الكتلة بالجرام	الشحنة
الإلكترون	٩,١٠٩٦×١٠⁻٢٨	١-
البروتون	١,٦٧٢٦×١٠⁻٢٤	١+
النيترون	١,٦٧٤٩×١٠⁻٢٤	صفر

تعريف الذرة

تـعــرف أي ذرة بـواسـطـة عــدديـن، الأول منـهــمــا هـو الـعــدد الـذري "Atomic Number"، ويرمز له بالرمز (Z)، وهو يمثل عدد الشحنات الموجبة في النواة، أي يمثل عدد ما بها من بروتونات، كمـا يمثل عدد ما بها من إلكترونات حيث إن الذرة متعادلة كهربائيًّا.

والعدد الثاني هو الوزن الذري "Mass Number" ويرمز له بالرمز (A) وهو يمثل العدد الكلي للبروتونات والنيوترونات في نواة الذرة.

ويمكن حساب عدد النيوترونات في نواة الذرة إذا علمنا كل من العدد الذري والوزن الذري لهذه الذرة، وذلك من المعادلة التالية:

عدد النيوترونات $n = A - Z$

أي أن عدد النيوترونات = الوزن الذري - العدد الذري.

وقد تم الاتفاق دوليًا على أن يعطى كل عنصر من العناصر رمزًا مميزًا له يتكون إما من حرف أو حرفين معًا، وبذلك فإن ذرة كل عنصر توصف بهذا الرمز الكيميائي مبينًا عليه كل من الوزن الذري، والعدد الذري لهذا العنصر، ويوضع الوزن الذري للعنصر في الجهة اليسرى العليا من الرمز الكيميائي، على حين يوضع العدد الذري في الجهة اليسرى السفلى من الرمز الكيميائي كما يلي:

الرمز $^{A}_{Z}$ ومثال ذلك $^{35}_{17}Cl$ ، $^{23}_{11}Na$

وهذا يعني أن ذرة الكلور وزنها الذري ٣٥، وعددها الذري ١٧، أي أن بها ١٨ نيوترون و١٧ بروتونًا، وكذلك ١٧ إلكترونًا، كذلك ذرة الصوديوم بها ١٢ نيوترونًا، ١١ بروتونًا و١١ إلكترونًا.

النظائر "Isotopes"

نتيجة لدراسة النشاط الإشعاعي تحقق العالم «سودي» "Soddy" من وجود بعض العناصر التي تتشابه في كل خواصها فيما عدا كتلتها وخواصها الإشعاعية، وبالرغم من اختلاف مثل هذه العناصر في وزنها الذري إلا أن لها نفس العدد الذري، وبذلك تشغل نفس المكان في الجدول الدوري للعناصر.

وقد كان الرصاص هو أول عنصر غير مشع اكتشفت له بعض النظائر، والرصاص هو آخر نواتج انحلال العناصر المشعة، وقد وجد أن الوزن الذري لعينة الرصاص الناتجة من انحلال الراديوم هو ٢٠٦، في حين أن الرصاص الناتج من انحلال الثوريوم وزنه الذري ٢٠٨، بينما الرصاص العادي وزنه الذري ٢٠٧,٢، وبذلك اعتبر الرصاص المعتاد على أنه خليط من النظيرين ٢٠٦، ٢٠٨.

وهناك طرق عديدة للكشف عن النظائر وأيضًا لفصلها بعضها عن بعض، ولا يتسع المقام هنا لذكرها. وبصفة عامة تشترك نظائر العنصر الواحد في خواصها الكيميائية، ولكنها تختلف في خواصها الفيزيائية وفي تركيبها الذري. ومن أمثلة هذه النظائر الكلور فله نظيران هما:

$^{35}_{17}Cl$ وتحتوي ذرته على ١٧ بروتونًا، و١٨ نيوترونًا، و١٧ إلكترونًا.

$^{37}_{17}Cl$ وتحتوي ذرته على ١٧ بروتونًا، و٢٠ نيوترونًا، و١٧ إلكترونًا.

الأوزان الذرية

تؤخذ وحدة الكتلة الذرية (U) على أنها تساوي $\frac{1}{12}$ من كتلة ذرة الكربون $^{12}_{6}C$ وهي الوحدة التي تحسب على أساسها الأوزان الذرية لجميع العناصر الأخرى، ولقد استخدمت مقاييس أخرى في الماضي، أي قبل عام (١٩٦١)، ونسبت هذه الوحدة إلى ذرة الأكسجين $^{16}_{8}O$ ، أي أن الوحدة (U) كانت تساوي $\frac{1}{16}$ من وزن ذرة الأكسجين. وباختيار ذرة الكربون كمقياس لوحدة الكتلة الذرية تصبح كتلة البروتون مساوية ١,٠٠٧٢٧٧ U، وكتلة النيوترون ١,٠٠٨٦٦٥ U، وكتلة الإلكترون ٠,٠٠٠٥٤٨٦ U.

ولا يمكن حساب الكتلة الحقيقية لأي ذرة من الذرات من قيم مكوناتها الأساسية، حيث إنه باستثناء ذرة الهدروجين $^{1}_{1}H$ فإن حاصل جمع أوزان مكونات أي نواة في أي ذرة من الذرات يكون دائمًا أكبر بقليل من الوزن الحقيقي لهذه النواة، وقد بين «أينشتاين» أن كلاً من الكتلة والطاقة بينهما علاقة توضحها المعادلة التالية:

$$E = mc^2$$

حيث (E) هي الطاقة معبراً عنها بالجول، و(m) هي الكتلة معبراً عنها بالكيلو جرام، و(C) هي سرعة الضوء وتساوي ٣,٠×١٠^٨ متر/ثانية، ويعني هذا أن جزءًا من أوزان مكونات الذرة سوف يستخدم في الربط بينها في نواة الذرة ويعرف باسم «طاقة الترابط» "Binding Energy".

وأغلب العناصر موجودة في الطبيعة على هيئة مخاليط من نظائر مختلفة ذات تركيب ثابت، ومثال ذلك أن الكلور يتكون من ٧٥,٥٣٪ من ذرات النظير $^{35}_{17}Cl$ وكتلته ٣٤,٩٧ U، ونحو ٢٤,٤٧٪ من ذرات النظير $^{37}_{17}Cl$ وكتلته ٣٦,٩٥ U، وبذلك فإن عينة غاز الكلور المحضرة من مصدر طبيعي تحتوي على هذه النسب من هذين النظيرين، ويمكن حساب الوزن الذري للكلور الطبيعي كما يلي:

الوزن الذري للكلور = (٠,٧٥٥٣ × ٣٤,٩٧) + (٠,٢٤٤٧ × ٣٦,٩٥)

= ٢٦,٤١ + ٩,٠٤

= ٣٥,٤٥ وحدة وزنية ذرية

والوزن الذري المعترف به للكلور حاليًا هو ٣٥,٤٥٣.

تطبيقات

مثال: احسب الوزن الذري لعنصر المغنسيوم إذا علمت بأنه يحتوي على ٧٨,٧٠

من النظير $^{24}_{12}Mg$ وكتلته ٢٣,٩٩، ونحو ١٣,١٠٪ من النظير $^{25}_{12}Mg$، وكتلته ٢٤,٩٩، ونسبة ١١,١٧٪ من النظير الثالث $^{26}_{12}Mg$ وكتلته ٢٥,٩٨.

الحل: الوزن الذري للمغنسيوم =

(٠,٧٨٧٠×٢٣,٩٩)+(٠,١٠١٣×٢٤,٩٩)+(٠,١١١٧×٢٥,٩٨)

= ١٨,٨٨ + ٢,٥٣ + ٢,٩٠

= ٢٤,٣١

مثال: يوجد الكربون في الطبيعة على صورة نظيرين هما $^{12}_{6}C$ ، $^{13}_{6}C$ والوزن الذري للأول هو ١٢، والوزن الذري للثاني هو ١٣,٠٠٣. فإذا كان الوزن الذري للكربون الطبيعي هو ١٢,٠١١ وحدة وزنية ذرية؛ احسب النسبة المئوية لوجود كل من النظيرين في الكربون الطبيعي.

الحل: إذا كانت نسبة وجود النظير الأول = س؛ فإن نسبة وجود النظير الثاني = ١ ـ س.

∴ الوزن الذري للكربون = (١٢,٠٠)(س) + (١٣,٠٠٣)(١-س).

∴ ١٢,٠١١ = ١٢,٠٠ س + ١٣,٠٠٣ = ١٣,٠٠٣ - ١٣,٠٠٣س.

١٢,٠١١ - ١٣,٠٠٣ = ١,٠٠٣ س.

∴ -٠,٩٩٢ = -١,٠٠٣س.

∴ س = ٠,٩٨٩

∴ نسبة وجود النظير الأول $^{12}_{6}C$ هي ٩٨,٩٪.

ونسبة وجود النظير الثاني $^{13}_{6}C$ هي ١٠٠ - ٩٨,٩=١,١٪.

عدد أفوجادرو (N)

بين «أفوجادرو» أن عدد الذرات (أو الجزيئات) التي توجد في واحد جرام ذرة (أو واحد جرام جزيء) من مادة ما، عبارة عن مقدار ثابت بالنسبة لجميع المواد، ويطلق عليه عدد أفوجادرو (N)، ويساوي ٦,٠٢٢ × $١٠^{٢٣}$ لكل مول.

مثال: احسب عدد الذرات الموجودة في ٦ جرام من الكربون، علمًا بأن الوزن الذري للكربون ١٢.

الحل: عدد الجرامات الجزيئية للكربون = $\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن الذري}}$ = $\frac{٦}{١٢}$ = $\frac{١}{٢}$ مول

∴ عدد الذرات في ٦ جرام من الكربون = $^{١}/_{٢}$ × ٦,٠٢٢ × $١٠^{٢٣}$

= ٣,٠١١ × $١٠^{٢٣}$ ذرة

الإشعاعات الكهرومغنطيسية (Electromagnetic Radiations)

تشتمل سلسلة الإشعاعات الكهرومغنطيسية على بعض المناطق الطيفية أهمها ما يلي:

منطقة موجات الراديو Radio waves

منطقة الموجات تحت الحمراء Infrared waves

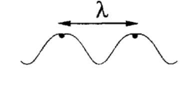
منطقة الموجات المرئية Visible light

منطقة أشعة إكس X-rays

منطقة الموجات فوق البنفسجية Ultraviolet waves

وتتحرك الموجات الكهرومغنطيسية في الفراغ بطريقة موجية، ولوصف هذه الموجات نستعرض بعض التعريفات التالية:

١ - طول الموجة (λ لاندا):



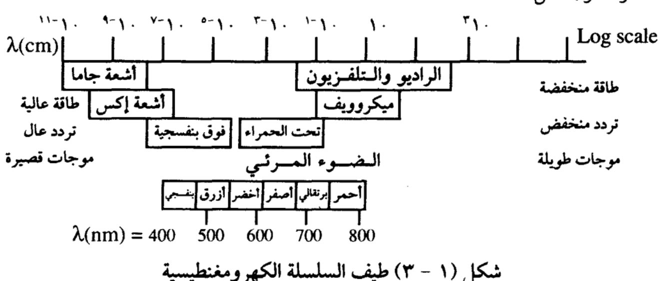
وهي المسافة بين نقطتين متشابهتين ومتتاليتين على الموجة، ويكون تمييزها إما بالسنتيمتر أو بالنانومتر (nm) أو (ن م) وإما بالإنجشتروم (Å).

[Å = ١٠$^{-٨}$ سم؛ nm = ١٠ Å= ١٠$^{-٧}$سم = ١٠$^{-٩}$ متر]

٢ - تردد الموجة (υ نيو):

وهي تمثل عدد الموجات التي تمر بنقطة ما في الثانية الواحدة، وتعرف كذلك بأنها خارج قسمة سرعة الضوء (C) على طول الموجة $\upsilon = C/\lambda$.

ويمثل الشكل التالي شكل (١ - ٣) مناطق طيف السلسلة الكهرومغنطيسية تبعًا لطول موجة كل منطقة.



شكل (١ - ٣) طيف السلسلة الكهرومغنطيسية

وطبقًا لبلانك: الطاقة $E=h\upsilon$، حيث h هو ثابت بلانك=٦,٦٢٦٢×١٠$^{-٣٤}$ جول/ثانية

مثال: احسب تردد وطاقة كل من:

أ - شعاع بنفسجي طول موجته ٤٢٠ nm

ب - شعاع ضوئي أصفر طول موجته ٥٧٠ nm

الحل: حيث إن $\upsilon = \frac{c}{\lambda}$ ، $E = h\upsilon$

∴ أ - λ = ٤٢٠٠ إنجشتروم = ٤٢٠٠ × ١٠$^{-٨}$ سم

$\upsilon = \frac{\text{٣,٠} \times \text{١٠}^{\text{١٠}}\ \text{سم/ثانية}}{\text{٤٢٠٠} \times \text{١٠}^{-\text{٨}}\ \text{سم}} = \text{٣} \times \text{١٠}^{\text{١٠}}\text{/ثانية} = \frac{\text{٣} \times \text{١٠}^{\text{١٠}}}{\text{٤} \times \text{١٠}^{-\text{٥}}}$ لكل ثانية

= ٠,٧٥ × ١٠^{١٥} لكل ثانية

= ٧,٥ × ١٠^{١٤} لكل ثانية

E = (٦,٦٢٦٢ × ١٠$^{-٣٤}$ جول/ثانية) (٧,٥ × ١٠^{١٤} لكل ثانية)

= ٤٩,٦٩٦٥ × ١٠$^{-٢٠}$ جول

= ٤,٩٧ × ١٠$^{-١٩}$ جول

ب - λ = ٥٧٠٠ Å = ٥٧٠٠ × ١٠$^{-٨}$ سم

$\upsilon = \frac{\text{٣} \times \text{١٠}^{\text{١٠}}}{\text{٥٧٠٠} \times \text{١٠}^{-\text{٨}}} = \frac{\text{٣} \times \text{١٠}^{\text{١٠}}}{\text{٥,٧} \times \text{١٠}^{-\text{٥}}}$ ٠,٥٢٦ × ١٠^{١٥} لكل ثانية

E = (٦,٦٢٦٢ × ١٠$^{-٣٤}$) (٥,٢٦ × ١٠^{١٤})

= ٣,٤٨٧ × ١٠$^{-١٩}$ جول

مثال: احسب الطاقة بالإلكترون فولت لفوتون له طول موجي يساوي ٦٥٦٣ Å، علمًا بأن واحد إلكترون فولت = ١,٦ × ١٠$^{-١٢}$ إرج، وثابت بلانك = ٦,٦٣ × ١٠$^{-٢٧}$ إرج/ثانية، وسرعة الضوء تساوي ٣ × ١٠^{١٠} سم/ثانية.

الحل: $E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda}$

$\therefore E = \frac{(\text{٦,٦٣} \times \text{١٠}^{-\text{٢٧}})(\text{٣} \times \text{١٠}^{\text{١٠}})}{\text{٦,٥٦٣} \times \text{١٠}^{-\text{٥}}\ \text{سم}}$

$= \frac{(\text{٣,٠٣} \times \text{١٠}^{-\text{١٢}})\ \text{إرج}}{\text{١,٦} \times \text{١٠}^{-\text{١٢}}\ \text{إرج لكل إلكترون فولت}}$

= ١,٨٩ إلكترون فولت

وقد استطاعت النظرية الموجية تفسير كثير من الظواهر وخواص الموجات والإشعاعات الكهرومغنطيسية، ولكن بعض هذه الخواص لم يمكن تفسيرها على أساس موجي، وكان لا بد من تفسير هذه الخواص على أساس أن مثل هذه الإشعاعات تتكون من جسيمات. وفي عام (١٩٠٠) اقترح العالم «ماكس بلانك» نظريته المعروفة بالنظرية الكمية، معتبرًا أن طاقة الإشعاعات يمكن أن تمتص أو تنبعث بكميات محدودة أطلق عليها اسم «كمات» "quanta"، ومفردها «كمة» "quantum"، وكما سبق ذكره فإن طاقة هذه الكمات هي (E) وتتناسب طرديًّا مع تردد الموجة أو الإشعاع (ʋ)، وبذلك تصبح

$$E = h\upsilon$$

حيث (h) هو ثابت بلانك وقيمته ٦,٦٢٦٢×١٠^-٣٤ جول/ ثانية.

وفي عام (١٩٠٥) اقترح «ألبرت أينشتاين» أن هذه الكمات التي ذكرها بلانك هي كميات طاقية غير متصلة أو جسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات "Photons".

طيف العناصر

عند إمرار شعاع ضوئي خلال منشور زجاجي؛ فإن مساره ينحرف أو ينكسر، ويعتمد مقدار هذا الانحراف لموجة ما على طول هذه الموجة؛ فتنحرف الموجات القصيرة بشكل أكبرمن انحراف الموجات الطويلة.

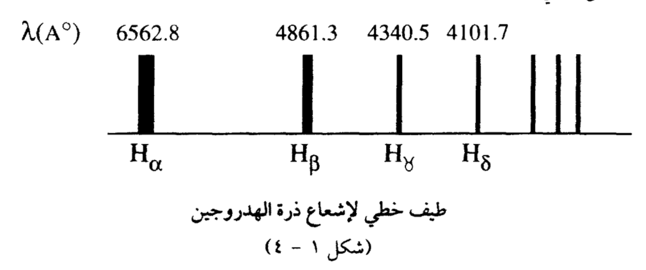
وبما أن شعاع الضوء الأبيض يتكون من مجموعة من الموجات مختلفة الأطوال؛ فإن هذا الشعاع عندما يمر في المنشور فإن كل موجة من موجاته تنحرف بشكل مختلف عن الموجات الأخري المكونة له. وعند استقبال هذا الشعاع بعد خروجه من المنشور على لوح فوتوغرافي؛ فإننا نحصل على ما يسمى بالطيف المتصل "Continuous Spectrum" الذي يشبه قوس قزح، ويسمى كذلك طيفًا شريطيًّا "Band Spectrum".

وعند تسخين غاز ما أو بخار مادة كيميائية بطريقة مباشرة أو غير مباشرة؛ فإن ضوءًا يشع من هذا الغاز أو البخار، وإذا مر شعاع من هذا الضوء خلال منشور زجاجي ثم جمعناه بواسطة عدسة واستقبلناه على لوح فوتوغرافي؛ فإننا نحصل على طيف يعرف باسم الطيف الخطي "Line Spectrum".

وجدير بالذكر أن ذرات العناصر في صورتها البخارية تعطي طيفًا مكونًا من عدة خطوط، ولذلك يسمى بالطيف الخطي، وقد وجد أن أطياف ذرات الهدروجين وذرات الصوديوم وذرات المغنسيوم بها تدرج واضح، في حين لا يوجد هذا التدرج في أطياف العناصر الثقيلة مثل الزئبق والحديد.

وأبسط أنواع الطيف هو الطيف الخطي لذرة الهدروجين، والتي تعد أبسط الذرات،

ويتكون هذا الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من مجموعات من الخطوط تقل المسافة بينها، كما تقل كثافتها بصورة منتظمة في اتجاه الطول الموجي القصير، ويتكون هذا الطيف من خطوط طيفية سميت Hα، Hβ، Hσ . . . وهكذا كما في الشكل التالي (١ - ٤):



طيف خطي لإشعاع ذرة الهدروجين

(شكل ١ - ٤)

وقد تبين أن هناك مجموعات خطوط مماثلة تشعها ذرات العناصر القلوية بالرغم من أنها أكثر عددًا ويتداخل بعضها في بعض. كذلك تتكون أطياف بقية العناصر من نفس المجموعات من الخطوط إلا أنها صعبة التمييز لتداخل بعضها في بعض بطريقة معقدة.

وقد لوحظ أن لكل عنصر طيفًا خطيًا مميزًا له، وأن كل عنصر يشع ضوءًا مكونًا من عدد محدود من الخطوط الطيفية ولكل منها طول موجي ثابت. كذلك يلاحظ أن توزيع خطوط الطيف لعنصر ما تقع دائمًا في صورة مجموعات أو متسلسلات، وأن هناك علاقة رياضية تربط طول موجات هذه الخطوط بعضها ببعض. وفي عام (١٨٨٥) وجد العالم «بالمر» "J.J. Balmer" أن العلاقة الرياضية التي تربط بين طول الموجة (λ)، وترددها (υ) بالنسبة للخطوط الطيفية الأربعة في المنطقة المرئية في طيف ذرة الهدروجين الخطي هي كما يلي:

$$\upsilon = \frac{C}{\lambda} = (3.289 \times 10^{15}/s)(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$$

حيث (n)= ٣، ٤، ٥، ٦ للخطوط الأربعة على التوالي.

ومن الممكن كتابة العلاقة الرياضية السابقة في الصورة التالية:

$$\frac{1}{\lambda} = R\{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\}$$

حيث R=١٠٩٦٧٨ سم$^{-1}$ وتعرف بثابت «ريدبرج» "Rydberg" n_1=٢، n_2 ممكن أن تأخذ القيم ٣، ٤، ٥، ٦.

وقد وجد فيما بعد أن هذه العلاقة ما زالت قائمة في الأطياف الخطية الأخرى التي تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء، ولكن قيمتي n_1، n_2 تختلفان من حالة إلى أخرى. وقد اكتشف هذه المجموعات كل من العلماء «ليمان»، و«بالمر»، و«باشن»، و«براكت»، و«بفوند»، وعندما تكون n_1= ١، ٢، ٣، ٤، ٥ على التوالي تأخذ قيم n_2 القيم العليا التالية لقيمة n_1.

ويوضح الجدول التالي (رقم ١ - ٢) مجموعات خطوط طيف ذرة الهدروجين في المناطق الضوئية المختلفة.

(جدول ١ - ٢)

اسم المجموعة	n_1	n_2	طول موجة الخط الأول في المجموعة A°	منطقة الطيف
ليمان Lyman	١	٢، ٣، ٤	١٢١٦	فوق البنفسجية
بالمر Balmer	٢	٣، ٤، ٥	٦٥٦٣	المرئية
باشن Paschen	٣	٤، ٥، ٦	١٨٧٥١	تحت الحمراء
براكت Brackett	٤	٥، ٦، ٧	٤٥٥٠٠	تحت الحمراء
بفوند Pfund	٥	٦، ٧، ٨	٧٥٩٨٠	تحت الحمراء

ولتفسير ظاهرة طيف العناصر استخدمت كل من النظرية الكمية "Quantum Theory" والميكانيكا الكمية "Quantum Mechanics"، والميكانيكا الموجية "Wave Mechanics"، وبالنسبة لطيف الهدروجين فإن العدد الموجي لأي خط طيفي أمكن تمثيله بالعلاقة الرياضية العامة التي وضعها «ريدبرج» مع تغيير كل من n_1، n_2 فقط لكي يتم الحصول على مجموعات ليمان وبالمر وباشن وبراكت أو بفوند.

وتنتج هذه الخطوط في طيف الإشعاع عندما يقفز إلكترون من أي مستوى من مستويات الطاقة العليا إلى مستوى أدنى، وعند الإثارة بواسطة شرارة كهربائية مثلاً فإن الإلكترونات في الذرات المختلفة سوف لا ترتفع كلها إلى مستوى واحد، ولكنها في الحقيقة سوف تتوزع على عدد من المستويات، حيث n_2= ٢، ٣، ٤ . . . إلخ، وبالتالي فإن الإلكترونات عندما تسقط ثانية إلى أدنى مستوى حيث n_1=١؛ فإن هذا يؤدي إلى تكوين متسلسلة من خطوط الطيف وليس خطًا واحدًا، وهي تنتمي

إلـــى n_2= ٢، ٣، ٤، ٥. . . إلخ، مكونة عندئـذ مجمـوعة ليمان، وبـالمثل فإن الإلكترونات في ذرات الهدروجـين المختلفة التي تسقط ثانية بعـد الإثارة من مستويات ذات أعداد كم n_2= ٣، ٤، ٥. . إلخ إلى مستوى n_2=٢ سوف تنتج خطوط طيفية في مجموعة بالمر، ويحدث شيء مماثل بالنسبة للمجموعات أو المتسلسلات الأخرى.

وتعد هذه المعادلة معادلة عددية فسرت مـواقع خطوط الطيف المختلفة الناتجة من إثارة ذرة الهـدروجين، وقد أعلـن «ريتز» "Ritz" أن العدد الـموجي لأي خط طيـفي يمكن تمثيله كمجـموع حدين أحدهما ثابت والآخر متغير خلال كل مـجموعة طيفية، والعلاقة العامة هي:

$$\frac{1}{\lambda} = R\{\frac{1}{X^2} - \frac{1}{Y^2}\}$$

حـيث (X)، (Y) أعداد صحـيحة "integers" بالنسبة للـهدروجين، وليس من الضروري أن تكون كـذلك بالنسبة للذرات الأخـرى. وقد سميت هذه المـعادلة باسم «معادلة مبدأ التجمع لريتز».

وإذا انتـقلنا إلى تـفسيـر طيف الهـليوم المـتأين أو طيـف الأيونات الشـبيهـة بذرة الهدروجين؛ نجد أن ترددات الخطوط يمكن الحصول عليها من المعادلة التالية:

$$\frac{1}{\lambda} = Rz^2\{\frac{1}{{n_1}^2} - \frac{1}{{n_2}^2}\}$$

حـيـث (z) تمثل الشحنة الـفعالة على الأيون المطلوب تفسيـر طيفه من الأيونات الشبيهة بذرة الهدروجين مثل (He^+)، (Li^{++}) أو (Be^{+++})؛ لأنها جميعها لها نواة يحيط بها إلكترون واحد.

أما إذا انتقلنا إلى طيف العناصر الكبيرة وذراتهـا المتأينة والتي تتبع المجاميع الثلاث الأولى في الجدول الدوري لـلعناصر (ما عدا الشبـيهة بالهدروجين)، خاصـة العناصر القلوية وعناصـر القلويات الأرضية، فإنه يمكن تـقسيم خطوطها الطيفـية إلى عدد من المجموعات المختلفة، ويعبر عن العدد الموجي لكل خط طيفي بمعادلة شبيهة بمعادلة «بالمر». وأهم المتسلسلات التي أمكن تمييزها في أطياف العناصر القلوية هي «الحادة» "Sharp" ورمـزها (s)، و«الرئيسـية» "Principal" ورمـزها (p)، و«المنتـشرة» "Diffuse" ورمزها (d)، و«الأساسية» "Fundamental" ورمزها (f)، وفي كل متسلسلة يمكن التعبير عن ترددات الخطوط (أو أعـدادها الموجية) بمعادلة تشبه معادلة ريتز التجمعية.

وقد اتضح من دراسة طيف العناصر أن هناك علاقة بيـن المجموعة التي ينتمي إليها العنصـر في الجدول الدوري، وبـين عدد الخطوط الـتي أمكن اكتـشافهـا في كل خط

طيفـي، وبذلك فإن هناك نـوعًا من التشـابه بين طيـف العناصر التـي في المجمـوعة الواحدة. كذلك وجد أن هناك علاقة بين الـطيف الذري وبين ترتيب الإلكترونات حول نواة الذرة.

مثال: احسب تردد وطول موجة خط طيفي في ذرة الهدروجين، والذي نتج من قفز إلكترون من مستوى n=٣ إلى مستوى n=٢.

الحل:

$$\upsilon = (3.289x10^{15}) (\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$$

$$= (3.289x10^{15}) (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2})$$

$$= (3.289x10^{15}) (\frac{1}{4} - \frac{1}{9})$$

$$= 0.4568x10^{15} \quad = 4.568x10^{14} s$$

وبما أن $\upsilon\lambda = c$

$$\therefore \quad \lambda = \frac{C}{\upsilon} = \frac{3x10^{8}\ m/s}{4.568x10^{14}} = 656.3\ nm$$

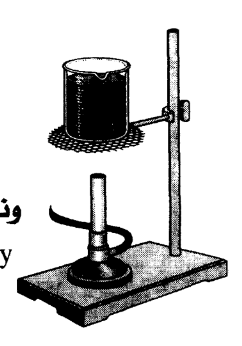
الباب الثاني

نظرية بوهر

Bohr's Theory

ونظرية الميكانيكا الموجية

Wave Mechanical Theory



افتــرض «نيلز بــوهر» عام (١٩١٣) أن الذرة بــها مســتويات مــختلفــة من الطاقة، وهي تــرمز إلى مدارات مغلقة تــدور فيها إلكترونــات الذرة، وعندما لاتتغير حــالة الذرة (أي لا تشع طاقة ولا تمتصها)؛ فــإن الإلكترون الدائر في مداره يــكون في حالــة استقــرار أو سكون تســمى "Stationary State" أو "Ground State".

وتعد نــظرية بوهر أول نظريــة وضعت لتفــسير التــركيب الإلكتــروني لذرة الهدروجين، كما أفادت في تفسير طيف هذه الذرة، وتشتمل نظرية بوهر على النقاط التالية:

١ - يمكن لإلكترون ذرة الهدروجين أن يشغل مستويات طاقة أو مدارات دائرية حول النواة، ورمز لها بالرموز التالية:

O, N, M, L, K

وأعطى لكل مستوى منها عدد (n)

١، ٢، ٣، ٤، ٥

٢ - افترض أن الإلكــترون له طاقة محددة ومــميزة للمدار الــذي يتحرك فيه، ومثال ذلك يعد المدار K حيث n= ١، أقرب مدار إلى النواة، ونصف قطره أصغر مــا يكون. وبذلك فإن الإلكترون الذي يــشغل المدار K تــكــون طاقته أقل طاقة مــمكنة. وعندما يبتعد الإلكترون عن الــنواة، أي عندما ينتقل من المدار K إلى أحد المدارات الأخرى L، أو M أو N أو O، أي ينتقل

من n=١ إلى n=٢ أو ٣ أو ٤ أو ٥؛ فإن نصف قطر المدار الذي يدور فيه يزداد، كما تزداد طاقة الإلكترون في نفس هذا الاتجاه، ولا يمكن أن يوجد الإلكترون في منطقة بين المدارات المسموح بها.

٣ - عندما يوجد الإلكترون في أقرب مدار إلى النواة (أي عندما يشغل المدار K)، كما هو الحال في ذرة الهدروجين؛ فإنه يكون في أقل طاقة ممكنة له، وتسمى هذه الحالة باسم الحالة الأساسية "Ground State".

وعندما تثار الذرة بتأثير حراري أو كهربائي؛ فإن هذا الإلكترون يمتص قدرًا من الطاقة ويقفز إلى المستويات أو المدارات الخارجية التي لها طاقة أكبر، ويقال عندئذ أن الذرة أصبحت في الحالة المثارة "Exited State".

٤ - عندما يعود الإلكترون مرة أخرى إلى مستوى طاقة أقل من مستوى الطاقة الموجود فيه، فإنه يفقد جزءًا محدودًا من طاقته، وينطلق هذا القدر من الطاقة على هيئة ضوء له تردد معين، ويظهر على صورة خط طيفي، وبذلك يعد كل خط طيفي مميزًا لانتقال إلكتروني من مستوى إلى آخر أقل منه طاقة.

٥ - أضاف «بوهر» افتراضًا آخر يعرف بفرض شرط الكم، وهو العزم الزاوي "Angular Momentum"، و هو بالنسبة لإلكترون يدور في مدار ثابت يساوي عددًا صحيحًا n مضروبًا في $\frac{h}{2\pi}$، حيث h هو ثابت بلانك وπ=٣,١٤.

والعزم الزاوي لأي جسم يتحرك في مسار دائري يساوي الكتلة × السرعة × نصف القطر، أي يساوي (mvr) كما يعرف (n) بعدد الكم الرئيسي "Principal Quantum Namber"، وقد استطاع «بوهر» عن طريق هذا الافتراض الأخير أن يحسب أماكن الخطوط الأساسية في طيف ذرة الهدروجين، والتي جاءت متوافقة تمامًا مع النتائج المعملية.

وعبر «بوهر» عن هذا الفرض الأخير رياضيًا كما يلي:

$$mvr = n\,\frac{h}{2\pi}$$

ويتضح من هذه المعادلة أنه كلما زادت قيمة عدد الكم (n) زادت قيمة نصف القطر (r) لمستوى الطاقة الذي يدور فيه الإلكترون.

مميزات نظرية بوهر

١ - كانت نتائج الحسابات النظرية لطيف ذرة الهدروجين متفقًا تمامًا مع نتائج التجارب المعملية، وأكدت بذلك صحة الافتراضات الأساسية لنظرية الكم، وبذلك تكون قد عكست بصدق ما يحدث في داخل ذرة الهدروجين.

٢ ـ فسرت النظرية المواقع التي تتخذها الخطوط الطيفية لذرة الهدروجين.

عيوب نظرية بوهر

١ ـ استخدم بوهر قوانين الميكانيكا العادية في تفسير دوران الإلكترون، وقد استخدمت فيما بعد قوانين ميكانيكا الكم المبنية على أساس أن الجسيمات الذرية لها خواص الجسيمات وخواص الموجات في نفس الوقت، وقد ساعدت ميكانيكا الكم على دراسة الظواهر التي تحدث في الذرة والتي لم تتمكن افتراضات بوهر من إيجاد تفسير لها.

٢ ـ افترض بوهر وجود مسارات الإلكترونات في مستوى واحد مما يعني أن ذرة الهدروجين ذرة مسطحة، وقد ثبت فيما بعد أن الذرة ثلاثية الأبعاد.

٣ ـ لم تتمكن نظرية بوهر من تفسير الأطياف الأكثر تعقيدًا لبعض الذرات الأخرى.

٤ ـ لم تفسر النظرية اختلاف سمك الخطوط الطيفية رغم أنها فسرت مواقع هذه الخطوط.

٥ ـ كان من نتائج استخدام ميكانيكا الكم أن تبين وجود أعداد كمية إضافية مما ترتب عليه وجود أربعة أنواع من أعداد الكم.

طريقة بوهر لحساب نصف قطر المدارات وطاقة كل منها

عندما يدور إلكترون في مسار دائري نصف قطره (r) ينتج عنه قوة طاردة مركزية قيمتها ($\frac{mv^2}{r}$) وهي تعادل تمامًا قوة الجذب الإلكتروستاتيكية بين الإلكترون والنواة.

وحيث إن كلاً من الإلكترون والنواة في ذرة الهدروجين يحمل شحنة قيمتها (e) فإن قوة الجذب هي ($\frac{Ze^2}{r^2}$)، حيث (Z) هي الشحنة الفعالة للنواة، و(e) هي وحدة الشحنات (الإلكترون).

ويتضح من ذلك أن:

$$(1)\ldots\ldots \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

وحيث إنه قد سبق لنا تعيين v من المعادلة

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

وبالتعويض عن قيمة v في المعادلة (1)

$$\therefore \quad \frac{m}{r}\left(\frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2}\right) = \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$\therefore \quad r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2Z}$$

وبالتعويض عن قيمتي (m)، (e) للإلكترون حيث

e = ١,٦×١٠^-١٩ كولوم = ٤,٨×١٠^-١٠ وحدة إلكتروستاتيكية

، m = ٩,١١×١٠^-٢٨ جم

، Z = ١

فإن نصف قطر أصغر مدار في ذرة الهدروجين حيث n=١ يصبح:

$$r = \frac{(١)^٢(٦,٦٣×١٠^{-٢٨})^٢}{(٤)(١)(٣,١٤)^٢(٩,١×١٠^{-٢٨})(٤,٨×١٠^{-١٠})^٢}$$

∴ r = ٠,٥٣ إنجشتروم

ومن هذه المعادلة نجد أن النسبة بين أنصاف أقطار المدارات المختلفة المتتابعة تساوي النسبة بين مربعات أرقامها.

$$r_1:r_2:r_3 = 1^2:2^2:3^2$$

وبما أن الطاقة الكلية للذرة هي مجموع كل من الطاقة الحركية للإلكترون (E_k) وتساوي ($^1/_2\ mv^2$)، وطاقة الوضع ($\frac{-Ze^2}{r}$) والناتجة من قوى الجذب بين الإلكترون والبروتون، وذلك بالنسبة لطبقة افتراضية تساوي الصفر، عندما يكون الإلكترون عديم الحركة وعلى مسافة لا نهائية من النواة حيث تنعدم قوى التجاذب بينهما..

$$\therefore \quad Ep = -\frac{-Ze^2}{r}$$

وتتحدد الطاقة الكلية Etotal من المعادلة التالية:

$$E_{total} = E_k + Ep = 1/2mv^2 + \left(\frac{-Ze^2}{r}\right)$$

وبما أن $mv^2 = \frac{Ze^2}{r}$

$$\therefore \quad E_{total} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{-Ze^2}{2r}$$

وبالتعويض عن قيمة (r) من المعادلة $r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2Z}$

ينتج أن:

$$E_{total} = -\frac{Ze^2}{2}\left(\frac{4\pi me^2Z}{n^2h^2}\right)$$

$$= -\left(\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

وتعنـي الإشارة الســالبة أن طـاقة ذرة الهـدروجين أقـل من حاصل جـمع طاقـتي الإلكترون والبروتون عندما يكون بعد كل مـنهما عن الآخر يساوي ما لا نهاية، أي أن ذرة الهدروجين لا تتجزأ تلقائيًا.

ويمكن حساب فروق الطاقـة بين مسارين مسموح بهما، أي أن لهــما أعدادًا رئيسية مثل n_1، n_2، من المعادل التالية:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\upsilon = \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_2^2 h^2}\right) - \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_1^2 h^2}\right)$$

$$\therefore \quad h\upsilon = \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

وبما أن $E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$، العدد الموجي $\upsilon' = \frac{1}{\lambda}$

$$\therefore \quad \upsilon' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

وهذه المعـادلة الأخيرة تشبه تمـامًا معادلة بالمـر العددية وتساويها، وبالـفعل عند حساب قيمة الثـابت الذي تم الحصول عليه من نظرية بوهر؛ نجـده يساوي تمامًا نفس القيمة العددية لثابت «ريدبرج» "R" والموجود في معادلة بالمر.

الميكانيكا الموجية "Wave Mechanics"

افترض بـوهر أن الإلكترون جسـيم يحمل شـحنة ويدور في حركـة مستمـرة، كما افترض أن الإلكترون في ذرة الهدروجين له كميات محدودة من الطاقة فقط، واستخدم في ذلك القوانين الـكلاسيكية لعلم الفيـزياء، وقد تبين فيمـا بعد أن هذا الأسلوب من الدراسة غير كـاف لتفسير كل الظواهر الـمتعلقة بالذرة واتضحت الـحاجة إلى أسلوب جديد لهذه الدراسة.

ولكي نستطيع حساب مسار جسم متحرك؛ لا بد من معرفة كل من سرعته وموضعه في نفس الوقت، وقد كان العالم «هايزنبرج» "Heisenberg" هو أول من لفت الانتباه إلى أنه لا يمكن تعيين كل من المكان والعزم في نفس الوقت لجسيم صغير جدًا مثل الإلكتـرون، ووضع فيمـا بعد عـام (١٩٢٦) قاعدة عـرفت باسم «مبـدأ عدم اليـقين» "Uncertainty Principle"، وينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن تحديد سرعة جسيم

وموضعه في نفس الوقت، وعلى ذلك فإننا إذا أردنا تحديد أيهما بدقة فإن القيمة الأخرى ستكون غير مؤكدة والخطأ فيها كبير.

ويقتضى ذلك أن الإلكترون لا يمكن في وقت واحد أن يظهر خواص كل من الجسيم والموجة ويعبر عن هذا المبدأ كميًا كما يلي:

$$\Delta p \cdot \Delta q \approx h$$

حيث $\Delta p, \Delta q$ هما عدم التأكد في كمية التحرك (العزم)، وعدم التأكد من المكان؛ على الترتيب، وh هو ثابت بلانك. فإذا أجريت تجربة يكون فيها العزم q محددًا بالضبط (أي Δq) تكون صغيرة جدًا؛ فإن p تصبح غير مؤكدة، أي Δp تكون كبيرة جدًا.

وفي تجارب الموجات تكون q محددة تمامًا ولكن p لا معنى لها، وبذلك فإن الإلكترون أو أي صورة من صور المادة لا يمكن أن تبدي خواص الجسيم وخواص الموجة في نفس الوقت.

وحيث إن q (وهي كمية التحرك)= $m \times v$؛ فإن معادلة هايزنبرج الرياضية تصبح:

$$\Delta v \cdot \Delta p \approx h/m$$

وبالنسبة للجسيمات الكبيرة تكون (h/m) صغيرة جدًا، وتقترب قيمتها من الصفر وتصبح السرعة والمكان لا وجود لهما وبعيدان عن مجال الإحساس، ولهذا يستعاض عن الميكانيكا العادية بالميكانيكا الموجية.

وعند تعيين $(\frac{e}{m})$ وشحنة الإلكترون، كان الأمر يقتضي اعتبار الإلكترون كجسيم، ولكن ثبت من نتائج ظاهرة التداخل والانكسار التي تحدث لأشعة الضوء أو أشعة إكس، أنه يلزم افتراض النظرية الموجية التي تفترض أن الضوء يتكون من قطار من الموجات.

ومن ناحية أخرى؛ فإن أفضل تفسير لخواص أي إشعاع هو افتراض تكون الضوء من جسيمات أو فوتونات تسير بسرعة ٣×١٠^١٠ سم/ثانية. وقد افترح أينشتاين أن جميع أشكال الإشعاعات الكهرومغنطيسية - بما فيها الضوء - والتي عرفت بانتشارها على هيئة موجات، لا تمتص أو تشع فقط على هيئة مجموعات كمية من الطاقة، ولكنها تنتقل أيضًا خلال الفراغ على هيئة جسيمات تسمى الفوتونات، ويحمل كل فوتون كمًا واحدًا له طاقة (E) ينتمي إلى العدد الموجي $(\upsilon' = 1/\lambda)$ للإشعاع بالمعادلة المعروفة:

$$\upsilon' = \frac{1}{\lambda} = E/hc$$

وفي عـام (١٩٢٤) اقـتـرح العـالـم «لويس ديـبـرولي» "Lois de Broglie" أن الإلكترون لـه خاصية مزدوجـة، أي له خاصية الـجسيم والخـاصية الموجـية، وبذلك تصبح $E= h \frac{c}{\lambda}$ ممثلة للخاصية الموجية، وتصبح معادلة أينشتاين $E=mc^2$ ممثلة لخاصية الجسيم، وبالتعويض عن (E) ينتج أن:

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\therefore \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

وقد حصـل «ديبرولي» بطريقـة مماثلة علـى معادلة يمكن مـنها تقدير طـول موجة الإلكترون وهي $\lambda= \frac{h}{mv}$

حيث (m) هي كتلة الإلكترون، (v) هي سرعته.

ويتضح من ذلك أنه يلزم أن نأخذ في الاعتبار كل من الـخاصية الموجية والخاصية الجسـيمة؛ لأن كلاً منـهما تكمل الأخـرى، ويجب ألا نهمل أيًـا منهما إهمـالاً تامًا. وينظر إلى الإلكترون لأغراض عديدة في الكيمياء على أنه جسيم، ولكن من المهم جداً أخذ خواصه الموجية في الاعتبار. ويتبـين من كل ذلك أنه من المستحيل تحديد مسار الإلكترون في مدار الذرة تحديدًا تامًا.

وقد اسـتخـدم «إيروين شرودنـجر» "Schrodinger" عـام (١٩٢٥) الافـتـراض الموجي الذي وضعه «ديبرولي»، ووصف الإلكترون بأن له خصائص موجية، واستخدم هذا الافتراض في نظريته الموجية عن تركيب الذرة، وتعد معادلة شرودنجر هي أساس الميكانيكا الموجية، حيث تكتب المعادلة بدلالة دالة موجية تسمى بساي (Ψ) لوصف الإلكترون.

وعند حل هذه المعادلة بالنسبة لإلكترون ذرة الهدروجين تم الحصول على مجموعة من الدوال الموجـية، توضح كل واحدة منها حـالة طاقية محددة لـلإلكترون، وتصف منطقة أو حدود معينة يمكن أن يوجد فيها الإلكترون. ونصف الدالة الموجية للإلكترون ما يسمى بالأوربتال "Orbital" أو الحيز الإلكتروني الذي يحتمل وجود هذا الإلكترون فيه.

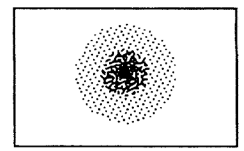
وجدير بالذكر أن معادلة شرودنجر التالية:

$$H\Psi = E\Psi$$

حـيـث (H) تسمى هاملتونـيان وتحتوي على الطاقة الحركيـة وطاقة الوضع للنظام المرغوب حل معادلة شرودنجر الخاصة به، وهي معادلة عددية في الأصل، وليس لها برهان، وبحلها يمكن تعيين قيمة كل من طاقة الإلكترون (E) وكذلك المحتمل وجوده

فيه عن طريق مربع قيمة بساي، أي (Ψ^2)، وقد وصف «شرودنجر» الإلكترون على أنه موجة طاقية أو سحابة ذات شحنة سالبة وسميكة في بعض أجزائها، كما لاحظ أن شحنة السحابة الإلكترونية تكون كثافتها أكبر كلما اقتربنا من النواة، وتصبح أقل سمكًا كلما ابتعدنا عن النواة، وبذلك يزداد احتمال وجود الإلكترون كلما اقتربنا من النواة؛ لأن الاحتمال الأكبر لوجود الإلكترون في منطقة ما يتناسب مع كثافة الشحنة الإلكترونية أو سمكها.

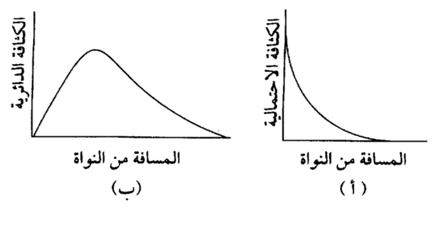
ويتبين مما سبق أن حل معادلة شرودنجر يؤدي إلى الحصول على طاقة الإلكترون وعلى الدالة الموجية (Ψ) التي تصف الإلكترون، وقد بين «شرودنجر» أن قيمة مربع هذه الدالة (Ψ^2) في أي مكان في الفراغ ذو حجم صغير جدًا، يتناسب مع كثافة السحابة الإلكترونية في هذه المنطقة، ويزداد احتمال وجود الإلكترون في المنطقة التي تكون فيها كثافة السحابة أكبر ما يمكن. فإذا أخذنا على سبيل المثال إلكترونًا في المستوى الأول للطاقة (n=1) كما هو الحال في ذرة الهدروجين، فإن السحابة الإلكترونية تكون أكثر كثافة بالقرب من النواة، وتقل كثافتها كلما بعدنا عن النواة كما في شكل (٢ - ١).



مقطع يوضح السحابة الإلكترونية لإلكترون في المستوى الأول في ذرة الهدروجين

(شكل ٢ - ١)

ويمكن الحصول على معلومات أكثر عن احتمالية هذا التوزيع إذا رسمنا العلاقة بين مربع قيمة الدالة الموجية (Ψ^2) وبين المسافة من النواة كما في شكل (٢ - ٢).



(شكل ٢ - ٢)

ويمثل الشكل (أ) احتمالية وجود الإلكترون في ذرة الهدروجين في وحدة الحجوم، وتزاد هذه الاحتمالية كلما اقتربنا من النواة وتقل كلما بعدنا عن النواة حتى تتلاشى وتقترب من الصفر. أما الشكل (ب) فهو منحنى الاحتمالية الدائري، وهي الاحتمالية الإجمالية لوجود الإلكترون عند مسافة معينة من النواة، ويتضح أن المنحنى يمر بنقطة نهاية عظمى عند مسافة تساوي (d_0)، بمعنى أن الاحتمالية الإجمالية لوجود الإلكترون حول النواة عند جميع النقط على مسافة (r) من النواة تكون أكبر ما يمكن عندما تكون قيمة (a_0=r) وهذه القيمة هي نفسها قيمة نصف قطر بوهر لذرة الهدروجين التي حصل عليها من حساباته النظرية لإلكترون في المستوى الأول (n=1)، ويلاحظ أنه في نظرية بوهر كانت (a_0) تمثل المسافة التي يكون الإلكترون عندها دائمًا في المستوى الأول، وفي الميكانيكا الموجية طبقًا لحسابات شرودنجر على ذرة الهدروجين، فإن (a_0) هي المسافة التي يتكون عندها احتمال وجود الإلكترون أكبر ما يمكن.

ويفضل في أغلب الأحيان اعتبار الإلكترون على أنه جسيم كما في حالات التأين وجهد التأين والميل الإلكتروني، ولكن يجب أن نأخذ في الاعتبار الخاصية الموجية للإلكترون خاصة عند تفسير نظريات تكوين الروابط الكيميائية الحديثة.

الأعداد الكمية "Quantum Numbers"

اتضح من دراسة الميكانيكا الموجية أن إلكترونات الذرة تتوزع في عدة مدارات أو مستويات للطاقة. وقد وجد أن بعض هذه المستويات قد يتكون من واحد أو أكثر من المستويات الفرعية "sublèvels"، كما أن كل مستوى فرعي يتركب من واحد أو أكثر من الأوربتالات التي تشغلها الإلكترونات.

ويمكن التعرف، على كل إلكترون في ذرة ما بمجموعة من أربعة أعداد كمية هي:

١ - عدد الكم الرئيسي (n) Principal Quantum Number:

وهو يدل على مستوى الطاقة في الذرة، كما يدل على المناطق التي يكون احتمال وجود الإلكترون فيها أكبر ما يمكن، وقيم (n) أعداد صحيحة موجبة وهي n= ١، ٢، ٣، ٤ . . . إلخ، وكلما ازدادت قيمة (n) ابتعد المستوى عن النواة، وبذلك يحدد العدد الكمي الرئيسي حجم الذرة أو بعد الإلكترون عن النواة، أو نصف قطر المستوى.

٢ - العدد الكمي الجانبي (l) Azimuthal Quantum number:

تعتمد قيمة العدد الكمي الجانبي (l) على قيمة العدد الكمي الرئيسي (n) فإذا كانت n=١، فيوجد في هذه الحالة مستوى فرعي واحد، أما إذا كانت n=٢ نجد أن

هناك مستويين فرعيين، وهكذا نجد أن عدد المستويات الفرعية بكل مستوى رئيسي يساوي نفس قيمة (n) وبذلك يكون عدد الكم الجانبي (l) له سلسلة من القيم هي: صفر، ١، ٢، ٣. . . (n - ١) بحيث يصبح مجموعها هو (n)، وإذا كانت n=١، فإن العدد الكمي الجانبي (l) تكون له قيمة واحدة هي الصفر، وبذلك يكون للمستوى الرئيسي الأول مستوى فرعي واحد فقط. أما إذا كانت n=٢؛ فإن العدد الكمي الجانبي تكون له قيمتان هما صفر، وواحد، وعندما تكون n=٣؛ فإن (l) تصبح لها قيم ثلاث هي صفر، ١، ٢.

وقد وضعت رموز للتعبير عن قيم العدد الكمي الجانبي كما يلي (جدول ٢ - ١):

جدول (٢ - ١)

قيمة العدد الكمي الجانبي (e) العددية:	صفر	١	٢	٣	٤
قيمة العدد الكمي الجانبي (e) الرمزية:	s	p	d	f	g

وبدمج كل من العدد الكمي الرئيسي (n) مع واحد من رموز (e) السابقة يمكننا التعبير عن المستوى الفرعي "Sublevel"، وعلى سبيل المثال إذا كان المستوى الفرعي عدده الكمي الرئيسي n=٢، وعدده الكمي الجانبي l = صفر فيطلق على هذا المستوى الفرعي (2s)، أما إذا كان المستوى الفرعي عدده الكمي الرئيسي n=٢، وعدده الكمي الجانبي l =١ فيقال أن هذا المستوى الفرعي هو (2p).

ويوضح الجدول التالي (٢ - ٢) كيفية التعبير عن المستويات الفرعية في المستويات الرئيسية الأربعة في أي ذرة.

جدول (٢ - ٢)

n	١	٢	٢	٣	٣	٣	٤	٤	٤	٤
e	صفر	صفر	١	صفر	١	٢	صفر	١	٢	٣
التعبير الطيفي	1S	2S	1p	3S	3p	3p	4s	4p	4d	4f

ويتكون كل مستوى فرعي من واحد أو أكثر من الأوربتالات (الحيز الإلكتروني)، ويحدد عدد أوربتالات كل مستوى فرعي بالمعادلة التالية:

عدد الأوربتالات= e٢ + ١

أي أن عدد الأوربتالات يساوي ضعف القيمة العددية للعدد الكمي الجانبي مضافًا

إليه واحد. ومثال ذلك إذا كانت l = صفر؛ فإن عدد أوربتالات المستوى الفرعي تساوي ٢×صفر+١=١، أي لا يوجد إلا أوربتال واحد في هذا المستوى (كما في 1s، 2s، 3s، 4s، وإذا كانت l = ١، فإن هذا المستوى الفرعي توجد به ثلاثة أوربتالات هي ٢×١+١=٣ (كما في 2p، 3p، 4p)، أما إذا كانت l = ٣، فإن عدد الأوربتالات في المستوى الفرعي يكون خمسة أوربتالات حيث ٢×٢+١=٥ (كما في 3d، 4d).

ويتضح من ذلك أن أي مستوى فرعي (s) يتكون من أوربتال واحد فقط، وأن أي مستوى فرعي (p) يشتمل على ثلاثة أوربتالات، كما أن أي مستوى فرعي (d) يتكون من خمسة أوربتالات، وتختلف أشكال هذه الأوربتالات بعضها عن بعض كما سنرى فيما بعد، ويحدد ذلك العدد الكمي الفرعي (l).

٣ ـ العدد الكمي المغنطيسي (m) Magnetic Quantum Number:

يميز العدد الكمي المغنطيسي سلوك الأوربتال في المستوى الفرعي للذرة عندما يتأثر بمجال مغنطيسي، ويتأثر في هذه الحالة اتجاه عزم الإلكترون بالنسبة لاتجاه المجال المغنطيسي مما يؤدي إلى انحراف الأوربتال بالنسبة لهذا المجال. ويرمز للعدد الكمي المغنطيسي بالرمز (m).

ويحدد العدد الكمي المغنطيسي في أي مستوى فرعي (m_l) بواسطة السلسلة الجديدة التالية:

$$m= + l, +(l-1), + (l-2),... zero, -1, -(l-1), -l$$

ويعني هذا أن العدد الكمي المغنطيسي يأخذ قيمًا عددية تعتمد على العدد الكمي الجانبي للأوربتال، وتبدأ من (+l) إلى (-l). ومثال ذلك إذا كانت l= صفر فإن القيمة الوحيدة الممكنة التي يأخذها العدد الكمي المغنطيسي هي الصفر (كما في أوربتال 1s)، في حين إذا كانت l=١؛ فإن m تأخذ أي قيمة من القيم التالية: +١، صفر، -١ (أي ثلاث أوربتالات P)، ولو كانت l = ٢، فإن m ممكن أن تأخذ أي قيمة من القيم التالية: +٢، +١، صفر، -١، -٢ (خمسة أوربتالات d).

ويتضح من ذلك أن قيم العدد الكمي المغنطيسي (m) تستنبط من قيمة العدد الكمي الجانب (l)، على حين تستنبط قيم العدد الكمي الجانبي (l) من العدد الكمي الرئيسي (n)، كذلك يتضح أن كل أوربتال في الذرة يتميز بمجموعة من الأعداد الكمية هي m,l,n.

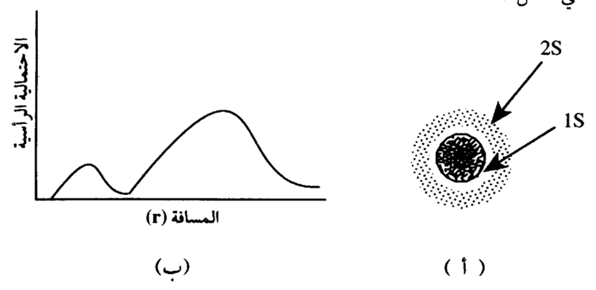
ومثال ذلك أن الأوربتال الذي عدده الكمي الرئيسي n=٢، وعدده الكمي الجانبي l=١، وعدده الكمي المغنطيسي m= صفر، هو أوربتال في المستوى الفرعي (p) من

المستــوى الرئيسي الثاني، ولذلك يــسمى أوربتال (2p)، ويوضــح جــدول (٢ - ٣) الأعداد الكمية الثلاث m,l,n للأوربتالات الموجودة في مستويات الطاقة الأربعة الأولى للذرة.

(جدول ٢ - ٣)

رقم المستوى n	رقم المستوى الفرعي l	الأوربتــــال m_l	رمز المستوى الفرعي	عدد الأوربتالات
١	صفر	صفر	1s	١
٢	صفر	صفر	2s	١
٢	١	+١، صفر، -١	2p	٣
٣	صفر	صفر	3s	١
٣	١	+١، صفر، -١	3p	٣
٣	٢	+٢، +١، صفر، -١، -٢	3d	٥
٤	صفر	صفر	4s	١
٤	١	+١، صفر، -١	4p	٣
٤	٢	+٢، +١، صفر، -١، -٢	4d	٥
٤	٣	+٣، +٢، +١، صفر، -١، -٢، -٣	4f	٧

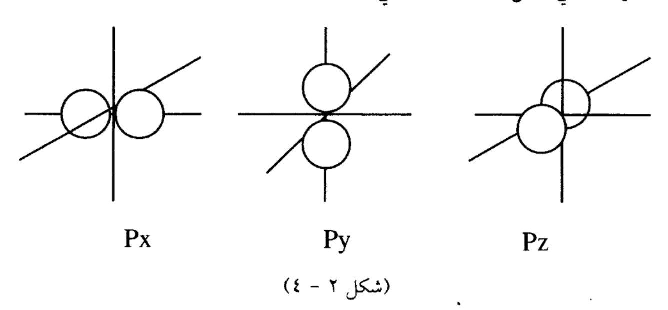
ويمكننا توضيح السحابة الإلكترونية في الأوربتال (2s)، وكذلك في الأوربتال (1s) كما في شكل (٢ - ٣ أ).



(شكل ٢ - ٣)

ويمثل الشكل (٢ - ٣ ب) منحنى الاحتماليـة الدائرية لوجود إلكترون في الأوربتال (2s)، ويتضح من هذا المنحنى أن هناك مكانين تزداد فيـهما احتمالية وجود الإلكترون وتكون الكثافة الإلكترونية عندهما أكبر ما يمكن، أحدهما قريب من النواة وهو أوربتال (1s) والآخر بعيد عنها وهو أوربتال (2s). ويتضح من ذلك أن كلاً من (1s)، (2s) عبارة عن أوربتالات دائرية ويفصل بينـهما فراغ خال من الكثافة الإلكترونيـة كما في شكل (٦أ)، وينبني عـلى ذلك أنه يمكن تصور أن جميـع أوربتالات (s) لهـا شـكل كروي يحيط كل منهما بالآخر ويفصل كل منها عن الآخر فراغ.

وعند النـظر في أشكال الأوربتالات الـثلاثة (2p) فإننـا نجد أنها تأخـذ الأشكال الموضحة في شكل (٢ - ٤) كما يلي:



(شكل ٢ - ٤)

ويلاحظ أن أشـكال هذه الأوربتـالات (2p) ليسـت كروية مثل أوربـتـالات (s) ولكن كل منها يتـكون من فصين "2lobes" يوجد كل منهما على جانب مختلف من النواة. وتتـوزع هذه الأوربتالات بحيـث يشغل كل واحد مـنها اتجاهًا مـن الاتجاهات الثلاثة للفراغ، فيـقع واحد منها في اتجاه (x) الفراغي، ويشغل الـثـاني اتجـاه (y) على حين يشغـل الثالث اتجاه (z) ويرمز لهـا بالرمز ($2p_x$)، ($2p_y$)، ($2p_z$) عـلى الترتيب.

ولو أردنا أن نوضـح تأثير المـجال المغنطيـسي علي كل مـن أوربتالات (s)، (p) لوجدنا أن المجال المغنطيسي ليس له تأثير على طاقة الإلكترون الذي يدور في أوربتال (s)؛ لأن شكله دائري أو كـروي، ولكن أوربتالات (P) الثلاثة ليـست دائرية الشكل ويخـتلف كل منهـا عن الآخر فـي الاتجاه في الفـراغ، ولذلك فـإنها تتـأثر بالمـجال المغنطيسي بطريقة تختلف من واحد إلى الآخر. ويلاحظ أنه في حالة غياب أي مجال مغنطـيسي، لا يمكن التـمييز بين الإلـكترونات المخـتلفة التي تشـغل أوربتالات (p)

الثلاثة، ولذلك نجد أنه من الضروري إضافة عدد كمي رابع كي تميز بين أوضاع الإلكترونات في الذرة وهو يسمى باسم العدد الكمي المغزلي أو عدد اللف الكمي.

٤ ـ عدد اللف الكمي "Spin Quantum Number":

هذا العدد الكمي له علاقة بلف الإلكترون أو دورانه حول نفسه كما تدور الأرض حول محورها، ويؤدي هذا اللف إلى إحداث مجال مغنطيسي يكسب الإلكترون عزمًا مغنطيسيًا أو ميكانيكيًا، وحيث إن هناك اتجاهين فقط يمكن للإلكترون أن يدور فيهما حول نفسه؛ فإن عدد اللف الكمي (m_s) تصبح له قيمتان هما (+١/٢)، (-١/٢)؛ أحدهما نتيجة دورانه أو لفه مع عقارب الساعة، والآخر نتيجة لفه في اتجاه مضاد لحركة عقارب الساعة.

وبما أن اللف يكسب الإلكترون عزمًا مغنطيسيًا؛ فإن العزم المغنطيسي لإلكترونين يدوران أو يلفان في اتجاهين متضادين سوف يلغي أحدهما الآخر، وبذلك يستطيع الأوربتال الواحد أن يستقبل إلكترونين يلفان في اتجاهين متضادين.

ويتضح من كل ما تقدم أنه يمكن وصف حالة أي إلكترون في أي ذرة بمجموعة من أربعة أعداد كمية هي:

١ ـ العدد الكمي الرئيسي (n)، ويوضح المستوى الذي يوجد به الإلكترون ويوضح نسبيًا بعد الإلكترون عن النواة.

٢ ـ العدد الكمي الجانبي (l) ويوضح المستوى الفرعي وشكل الأوربتال الذي يوجد به الإلكترون وكل أوربتال في نفس المستوى الفرعي له نفس القدر من الطاقة.

٣ ـ العدد الكمي المغنطيسي (m_e) ويوضح انحراف الأوربتال في المجال المغنطيسي.

٤ ـ عدد اللف الكمي (m_S) ويوضح اتجاه لف الإلكترون حول محوره.

• مبدأ باولي للاستثناء "Pauli Exclusion Principle"

ينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن أن يمتلك إلكترونات في ذرة واحدة نفس الأعداد الكمية الأربعة، ومثال ذلك أنه إذا تساوى إلكترونان في الأعداد الكمية الثلاث (me)، (l) (m) فإنهما سيختلفان في قيمة العدد الكمي الرابع (m_s)، ويعني هذا أن هذين الإلكترونين يوجدان في أوربتال واحد وفي حالة ازدواج لاختلاف لفهما، وإذا وجد هذين الإلكترونين في أوربيتال (1s) فإن الأعداد الكمية (m_S), (m_l), (l), (m_S), (n) هي (١)، (صفر)، (صفر)، (+١/٢)، بالنسب لأحدهما، و(١)، (صفر)، (صفر)، (-١/٢) بالنسبة للآخر، وبذلك يتضح أنه طبقًا لمبدأ باولي للاستثناء فإن الأوربتال الواحد لا يمكن أن يشغله أكثر من إلكترونين بحد أقصى.

ويوضح جـدول (٢ - ٤) الأعداد الكميـة الثلاث (n), (l), (me) للإلـكتـرونات الموجـودة في المستويـات الأربـعة الأولى لأي ذرة، وعند إضافة قيـمة (m_s) مرتـين لكل حـالة من الحـالات الموجودة في هذا الجدول (مرة +١/٢، ومرة -١/٢) نكون قد حـصلنا على مـجموع الأعداد الـكمية الأربعـة لكل إلكتـرون في هذه المسـتويات الأربعة.

جدول (٢ - ٤)

الحد الأقصى للإلكترونات في المستويات الفرعية للمستويات الأربعة في أي ذرة

المستوى الفرعي	عدد الأوربتالات في كل مستوى فرعي	عدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي	عدد الإلكترونات في المستوى n
1s	١	٢	٢
2s	١	٢	٨
2p	٣	٦	٨
3s	١	٢	١٨
3p	٣	٦	١٨
3d	٥	١٠	١٨
4s	١	٢	٣٢
4p	٣	٦	٣٢
4d	٥	١٠	٣٢
4f	٧	١٤	٣٢

التركيب الإلكتروني "Electron Configuration"

تعرف الـطريقة التي تتـوزع بها الإلكتـرونات في ذرة ما بين أوربتـالاتها بما يـسمى التركيب الإلكتروني للذرة أو الهيئة الإلكترونية للذرة.

ويتم التركيب الإلكتروني للعناصر الثمانية عشر الأولى في الجدول الدوري باعتبار ذراتها في حالتها الأساسية وغير مثارة، بافتراض أن الإلكترونات تشغل المستويات الطاقية (n) بدءاً بالمستوى الأقل ثم المستوى الأعلى، كما يتم ترتيب الإلكترونات في المستوى الواحد نفسه طبقًا لزيادة العدد الكمي الجانبي (l).

أما بالنسبة للعناصر التي يزيد عددها الذري على ١٨، فإن ترتيب الإلكترونات بها يصبح أكثر تعقيدًا وسيتم مناقشتها فيما بعد. وهناك طريقتان لبيان الترتيب الإلكتروني لأي ذرة تتلخص إحداهما في رسم الأوربتالات "Orbital Diagram"، أما الثانية فيوضح فيها ما يعرف بالتعبير الإلكتروني "Electronic Notation" كما في جدول(٢- ٥).

جدول (٢ - ٥)

التركيب الإلكتروني للعناصر العشرة الأولى
في الجدول الدوري

التعبير الإلكتروني	رسم الأوربتالات 2P	2P	2P	2S	1S	العنصر
$1S^1$				—	↑	$_1H$
$1S^2$				—	↓↑	$_2He$
$1S^2\ 2S^1$				↑	↓↑	$_3Li$
$1S^2\ 2S^2$				↓↑	↓↑	$_4Be$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^1$			↑	↓↑	↓↑	$_5B$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^2$		↑	↑	↓↑	↓↑	$_6C$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^3$	↑	↑	↑	↓↑	↓↑	$_7N$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^4$	↑	↑	↓↑	↓↑	↓↑	$_8O$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^5$	↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$_9F$
$1S^2\ 2S^2\ 2P^6$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$_{10}Ne$

ويلاحظ في طريـقة رسم الأوربتالات أن كل أوربتـال يمثل بخط أفـقي (ــ)، في حين يمثل الإلكترون الذي يشغل هذا الأوربتال بسهم إلى أعلى (↑) ليوضح اتجاه عدد اللف المغزلي، أو بـسهم إلى أسفل (↓) ليوضح اتجاه الإلـكترون الآخر الذي يزدوج مع الإلكتـرون الأول في هذا الأوربتال ويكون عـدد لفه في اتجاه مـعاكس له، أي أن (m_s) بالنسبة للإلكترون الأول ($+\frac{١}{٢}$)، وبالنسبة للإلكترون الثاني ($-\frac{١}{٢}$).

أما في طريـقة التعبـير الإلكتروني فـتستخـدم الرموز الدالة علـى الأوربتالات وهي (1s), (2s), (2p).. إلخ لتمثيل المستويات الفرعية، مع إضافة رقم على يمين الجزء العلوي لها مثل ($2p^1$) للدلالة على عدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي.

ولو أننا بدأنا بذرة الهدروجين فإن الإلكترون الموجود بها يشغل الأوربتال 1s حيث (n= ١، l = صفر، ml= صفر)، ويمكن تمثيل ذلك بوضع سهم فوق الخط الممثل لأوربتال (1s)، أو يعبر عنه بطريقة الترتيب الإلكتروني بالرمز ($1s^1$)، وبذلك يكون رمـز ذرة الهليـوم ($1s^2$) مما يبيـن أن المستوى الأول قد مليء تمامًـا ويكون الترتيب الإلكتروني لذرة الليثيوم هو ($1s^2\ 2s^1$)، ولذرة البريليوم ($1s^2\ 2s^2$)، وبذلك يزدوج زوج من الإلكترونات في كل من الأوربتالين (1s)، و(2s). أما في حالة ذرة البورون - وبها خمسة إلكترونات - فيزدوج فيها إلكترونان في أوربتال (1s)، ويزدوج إلكترونان آخران في أوربتال (2s)، على حين يشغل الإلكترون الخامس أوربتال (2p)، وبذلك يصبح الترتيب الإلـكترونى لذرة البورون ($1s^2\ 2s^2\ 2p^1$)، ويلاحظ أن أوربـتالات 2p الثلاثة متساوية في طاقتها، ولـكنها تختلف فقط في قيمة (ml) ويمكن للإلـكترون أن يشغل أي واحد منها.

أما في حالة ذرة الكربون - وهي تحتوي على ستة إلكترونات - فما هو المكان الذي يمكن أن يشغـله الإلكترون السادس في هذه الذرة حـيث إن هناك أوربتال ($2p_x$) بـــه مكان لإلكتـرون آخر، بالإضافة إلى أوربـتالين خاليـين في نفس المستـوى وهما $2p_z$، $2p_y$. وتقدم لنا قاعدة «هوند» الإجابة على هذا السؤال.

قاعدة هوند "Hund's Rule of Maximum Multiplicity"

تنص هذه القاعدة على أن الإلكترونات تتوزع بين الأوربتالات المتساوية في الطاقة، أي المتـواجدة في نفس المـستوى الفرعي بـطريقة خاصة بـحيث تشغل الإلـكترونات أوربتالات مـنفصلة أولاً قـبل البدء في الازدواج داخـل كل أوربتال، بشـرط أن تكون أعدادها الكميـة المغنطيسية متـشابهة، أي أن إشارة هذه الأعداد متشـابهة، ويكون لف كل منها حول محوره في نفس الاتجاه.

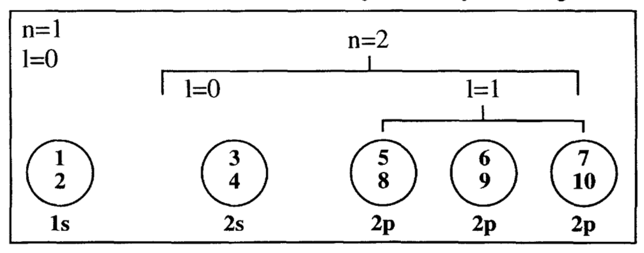
وبتطـبيق هـذه القاعـدة على الإلـكترون الـسادس في ذرة الـكربون، نجـد أن هذا الإلكترون سوف يشغل أحد أوربتالات 2p وحدة، ويمكن توضيح الترتيب الإلكتروني

لذرة الكربون بواسطة رسم الأوربتالات كما يلي:

↓↑	↓↑	↑	↑	
1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$

ويتضح بذلك أنه طبقًا لقاعدة هوند يكون لف الإلكترونين في كل من $2p_x$، $2p_y$ متشابهين، أي أن لهما نفس قيمة m_s وإشارتها. ولا يبدو هذا بوضوح عند استخدام الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) ولكن يمكن توضيح ذلك بكتابة هذا الترتيب كما يلي ($1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2p^1$) للدلالة على أن إلكترونات p يشغل كل منها أوربتالاً وحده.

ويمكن تمثيل قاعدة هوند بشكل بياني كما في شكل (٢ - ٦) حيث تمثل الأوربتالات بدوائر مختلفة، وتوضح الأرقام الموجودة داخل كل دائرة طريقة ملء كل أوربتال أو الترتيب الذي تملأ به الإلكترونات كل أوربتال. وبما أن الإلكترونات تحمل شحنات سالبة وتميل إلى التنافر بعضها مع بعض عند وجودها معًا؛ فإنها تفضل الانتشار وشغل أوربتالات p بطريقة فردية قبل البدء في عملية الازدواج، ويوضح هذا الرسم توزيع الإلكترونات في البورون (٥)، والكربون (٦)، والنتروجين (٧)، والأكسجين (٨)، والفلور (٩)، والنيون (١٠).



شكل (٢ - ٦)

شكل يوضح الترتيب الذي تملأ به الإلكترونات أوربتالات (s),(p) في الذرات

وتمتلئ الأوربتالات الخمسة للمستوى الفرعي (d)، والأوربتالات السبعة للمستوى الفرعي (f) بنفس هذه الطريقة، حيث تشغل الإلكترونات هذه الأوربتالات بطريقة فردية متتالية، إلى أن يتم شغل جميع الأوربتالات بإلكترونات مفردة، ثم تبدأ بعد ذلك عملية الازدواج، أي دخول إلكترون ثان في نفس الأوربتال بشرط اختلاف لف كل منهما عن الآخر، وجدير بالذكر أنه قد أمكن إثبات صحة قاعدة هوند بقياسات مغنطيسية.

وقد أمكن تعيين عدد الإلكترونات المفردة، أو غير المزدوجة في ذرة ما أو في أيون ما أو في أحد الجزيئات بقياس الخواص المغنطيسية لكل منها باستخدام مجال مغنطيسي، فإما أن تنجذب الذرة أو الأيون أو الجزيء إلى المجال المغنطيسي، وتسمى المادة عندئذ بأنها «بارامغنطيسية» "Paramagnetic"، وإما يحدث تنافر بينها وبين المجال المغنطيسي، وتعرف المادة عندئذ بأنها «ديامغنطيسية» "diamagnetic".

ويعتمد العزم المغنطيسي لمادة ما على عدد الإلكترونات غير المزدوجة الموجودة بالذرة، وهناك عاملان، يؤثران على الخاصية البارامغنطيسية للذرة وهما: لف الإلكترونات غير المزدوجة حول محورها، وحركة الأوربتالات التي تدور فيها هذه الإلكترونات، ويعد لف هذه الإلكترونات حول محورها هو أكبرها تأثيرًا، وفي أغلب الأحيان يتم إهمال العامل الثاني وهو حركة الأوربتالات. وتعد المادة ديامغنطيسية إذا كانت الإلكترونات الموجودة بذراتها مزدوجة معًا في أوربتالاتها.

وتوجد خاصية مغنطيسية ثالثة لبعض المواد تعرف بالفرومغنطيسية "Ferromagnetic" مثل الموجودة بفلز الحديد، حيث تنجذب المادة بشدة إلى المجال المغنطيسي، وهي صورة من صور الخاصية البارامغنطيسية، ويتميز بها عدد قليل من المواد الصلبة فقط.

ويبين جدول (٢-٧) التعبير الإلكتروني للأوربتالات الخارجية لذرات عناصر الدورات الثلاث الأولى في الجدول الدوري، مع ملاحظة أن أوربتالاتها الداخلية كاملة تمامًا، ونلاحظ في هذا الجدول وجه الشبه بين الترتيب الإلكتروني بالنسبة لعناصر المجموعة الواحدة، ومثال ذلك أن عناصر المجموعة (IA) بذراتها إلكترون واحد يشغل الأوربتال الخارجي، وعناصر المجموعة (IIA) بذراتها إلكترونين في أوربتالها الخارجي، ويعزى التشابه في خواص عناصر كل مجموعة إلى التشابه في الترتيب الإلكتروني لذراتها.

IA	(جدول ٢ - ٧)						
$_1H$ $1s^1$	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	$_2He$ $1s^2$
$_3Li$ $2s^1$	$_4Be$ $2s^2$	$_5B$ $2s^22p^1$	$_6C$ $2s^22p^2$	$_7N$ $2s^22p^3$	$_8O$ $2s^22p^4$	$_9F$ $2s^22p^5$	$_{10}Ne$ $2s^22p^6$
$_{11}Na$ $3s^1$	$_{12}Mg$ $3s^2$	$_{13}Al$ $3s^2 3p^1$	$_{14}Si$ $3s^2 3p^2$	$_{15}P$ $3s^2 3p^3$	$_{16}S$ $3s^2 3p^4$	$_{17}Cl$ $3s^2 3p^5$	$_{18}Ar$ $3s^2 3p^6$

الترتيب الإلكتروني للأوربتالات الخارجية في ذرات عناصر الدورات الثلاث الأولى في الجدول الدوري

وتسمى الأوربتالات الخارجية في هذه العناصر باسم أوربتالات التكافؤ، كما تعرف الإلكترونات الموجودة بهـا بإلكترونات التكافؤ، ويصبح تكافؤ العنصـر مساويًا لجميع الإلكترونات الموجودة بأوربتالات التكافؤ بغض النظر عن المستويات الفرعية. ويلاحظ أن عدد إلكترونات التكافؤ هو نفس رقم المجموعة بالنسبة لعناصر المجموعات (A). أما بالنسـبة للغازات الخـاملة (عناصر المجـموعة صفر)، فـيحتوي المـدار الخارجي لذراتها عـلى ثمانية إلـكترونات، فيمـاعدا الهليـوم الذي يوجد بمدار ذرتـه الخارجي إلكترونين فقط.

ويتضح مما سـبق أنه يمكن استنباط الترتيب الإلـكتروني لأي ذرة من الذرات، فإذا بدأنا بذرة الهدروجين نجد أن هناك إلكـترونًا واحدًا بها يشغل الأوربتال (1s)، وعنـد إضافة إلكترون ثان نحصل على الترتيب الإلكتروني للعنصر الثاني وهو الهليوم ($1s^2$)، ويمكن بـهذا الأسلوب أن ننتـقل من عنصـر إلى العنصر الـتالي له، وقد عـرفت هذه الطـريقـة باسم الـعالـم «باولي» الـذي اقتـرحـهـا وأطلق عـليـهـا اسـم مبـدأ البـناء "Aufbau Principle".

وهناك حالات قليلة يعطي فيها مبدأ باولي نـتائج غير مطابقة للواقع، ولكنها أخطاء بسيطة قد تنتج عن وضع إلكترون في غير موضعه الصحيح.

ومن الواضح أن كل إلكترون يضاف عند كتـابة الترتيب الإلكتروني لابد وأن يشغل أوربتالاً تكون طاقته أصغر ما يمكن في نفس المـستوى الفرعي، ومثال ذلك أنه بالنسبة لكل مستوى رئيسي وعدده الكمي (n)؛ فإن طاقة الأوربتالات فيه تزداد كالآتي:

$$s<p<d<f$$

فإذا كـانت (n=3) مثلاً فـإن أوربتال (3s) تكون طاقته أصـغر من أوربتال (3p) وأوربتال (3p) طاقته أصغر من طاقة (3d) ومع ذلك فإنه في بعض الأحيان تتداخل طاقة الأوربتالات بعضها مع بعض، كما في حالة أوربتال (4s)، فطاقته أقل من طاقة (3d).

ويوضح الترتيب التالي طاقة الأوربتالات في المستويات المختلفة للذرات:

$$1s<2s<2p<3s<3p<4s<3d<4p<5s<4d<5p$$
$$<6p<7s<5f<6d<7p$$

ومن المـمكن استخـدام الجدول الدوري لمعـرفة الترتيـب الإلكتروني للعـناصر، فعناصر المـجموعة الواحدة تتشابه فـي الترتيب الإلكتروني لأوربتالاتهـا الخارجية في

ذراتها، ويمكن تقسيم الجدول الدوري إلى عناصر مميزة لأوربتال (s) وتعرف باسم "S block"، وأخرى مميزة لأوربتال (p) وتسمى "P block" وثالثة مميزة لأوربتال (d) وتسمى "d block" ورابعة مميزة لأوربتال (f) وتسمى "F block".

ويقسم الجدول الدوري الحديث إلى مجموعات رأسية وإلى دورات أفقية، وتتكون الدورة الأولى من عنصرين فقط هما الهدروجين والهليوم، وكلاهما من عناصر "S block". وتبدأ الدورة الثانية كما في جدول (٥) بعنصر الليثيوم ($1s^2\ 2s^1$) ثم البريليوم ($1s^2\ 2s^2$) وتشغل إلكتروناتهما أوربتال (2s)، أما بالنسب للعناصر الستة التي تكمل الدورة الثانية من البورون ($1s^2\ 2s^2\ 2p^1$) حتى الغاز الخامل النيون ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) فإن الإلكترونات تدخل في المستوى الفرعي (p). ويحدث نفس الشيء في عناصر الدورة الثالثة؛ فالعنصرين الأوليين في هذه الدورة يتبعان "S block" وهما الصوديوم ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$)، والمغنسيوم ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$)، أما العناصر الستة الباقية من الألومنيوم ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3P^1$)، إلى الغاز الخامل الأرجون ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$) فهي من عناصر "P block".

ويلاحظ أن أول تداخل بالنسبة لطاقة الأوربتالات يبدأ من عنصر البوتاسيوم (Z=19) وهو أول عنصر في الدورة الرابعة وترتيبه الإلكتروني ($3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ ....) في مداراته الخارجية، وبذلك يكون المستوى الفرعي (3d) خاليًا تمامًا من الإلكترونات. ويحدث نفس الشيء بالنسبة لعنصر الكالسيوم (Z=20) فإن ترتيب الإلكترونات في مداراته الخارجية هو ($3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ ....)، ويتضح من ذلك أن عنصري البوتاسيوم والكالسيوم يتبعان "S block".

وابتداءً من عنصر السكانديوم (Z=21) تبدأ الإلكترونات في ملء أوربتالات المستوى الفرعي (3d)($3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$ ...)ويستمر ذلك حتى نصل إلى عنصر الزنك (Z=30) حيث تمتلئ كل أوربتالات (3d) ويصبح ترتيبه الإلكتروني $2s^2$ ...) $3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$)، وتعرف هذه العناصر التي تمتلئ فيها أوربتالات المستوى الفرعي (3d) باسم «العناصر الانتقالية» حيث تدخل فيها الإلكترونات في المستوى الرئيسي (n=3) تحت المستوى (n=4). وتسمى العناصر التي تبدأ بعنصر السكانديوم وعدده الذري (٢١)، وتنتهي بالزنك وعدده الذري (٣٠) باسم السلسلة الأولى للعناصر الانتقالية، وتقع جميعها في المجموعة الفرعية (B) في الجدول الدوري للعناصر.

وابتداء من عنصر الجاليوم (Z=31) يبدأ شغل المستوى الفرعي (4p) وترتيبه الإلكتروني ($3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$) حتى نصل إلى الغاز الخامل الكريبتون ($3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$...). وهناك ملاحظتان هامتان عند شغل أوربتالات عناصر هذه الدورة؛ فبالنسبة لعنصر الكروم (Z=24) نجد أن ترتيبه الإلكتروني طبقًا للقواعد يجب

أن يكـون ($...3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^2$)، ولكن تبعًا للقاعدة القائلـة بأن المستويات الفرعية (d) تكون أكثر ثباتًا عندما تكون خالية تمامًا، أو عندما تكون نصف ممتلئة، أو ممتلئة تمامًا بالإلكترونات، فإن هذا الترتيب الإلكـتروني السابق لذرة الكروم يصبح أقل ثباتًا، ويتحول إلى الترتيب الإلكتروني الأكثر ثباتًا وهو ($3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ ...)، وبنفس هذا الأسلوب نجد أن الترتيب الإلكتروني للنحاس (Z=29) وهو ($3s^2\ 3p^6\ 3d^9\ 4s^2$ ...) كما يجب أن يكون، ولكن طـبقًا للقاعدة الخاصة بثبات الـمستوى الفرعي (d) فـإن الترتيب الإلكـتروني الأكثر ثباتًا لـلنحاس هو ($3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ ...) وتمـتلئ فـيه أوربتالات (d) تمامًا.

وتبدأ الدورة الخامسة في الجـدول الدوري بعنصر الروبيديوم (Z=37) والتـرتـيب الإلكتروني لأوربتالاتـه الخارجية هو ($4s^2\ 4p^6\ 5s^1$ ...) ويليه عـنصر الإسترونـشيوم (Z=38) وترتيبه ($4s^2\ 4s^6\ 5s^2$ ...) وبذلك فهما يتبعان "S block".

وتبدأ السلسلة الثانية للعناصر الانتقالية بدخول الإلكترونات في المستوى الفرعي (4d) وذلك ابتداءً من عنصر الإيتريوم (Z=39) وترتيبه الإلكتروني ($4s^2\ 4p^6\ 4d^1\ 5s^2$ ...) إلى عنصر الكادميوم (Z=48) وترتيبه الإلكتروني ($4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$ ...) ثم تبدأ العنـاصر الستـة التاليـة للكادمـيوم، من عنـصر الأنديوم إلى عـنصر الزينـون في ملء أوربتالات المستوى الفـرعي (5p). ويلاحـظ أن أوربتـالات المستوى الفرعي (4f) ما زالت خالية من الإلكترونات في هذه الدورة الخامسة.

وتحتوي الدورة السادسـة على بعض التعقيدات الخاصة بتـداخل الأوربتالات ويتبع العنصران الأولان بها وهما السيزيوم (Z=55) وترتيبه الإلكـتروني هو ($4d^{10}\ 5s^2$ ... $5p^6\ 6s^1$)، والبـاريـوم (Z=56) وترتيـبه الإلكتـروني هو ($4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$ ...) عـنـاصـــر "S block"، ثم تبـدأ الصعاب فـي بناء الأوربتالات؛ فـيبدأ دخـول أحد الإلكترونات التالية في أوربتـال المستوى الفرعي (5d) لعنصر اللانـثانوم، وهو بذلك عنصر انتقالي وعدده الذري (Z=57) وترتيبه الإلكتروني هو $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^1$ ... $6s^2$) على حين يكون التـرتيب الإلكتروني للعنصر التالي وهـو السيريوم وعدده الذري (Z=58)، هو ($4d^{10}\ 4f^2\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$ ...) وتبدأ بعد ذلك الأوربتالات السبعة في المستوى الفرعي (4f) في الامتلاء من السيريوم إلى الإيتريوم (Z=70)، وتسمى هذه العناصر باسم العناصر الانتقالية الداخلية "Inner Transition Elements".

وبعد أن ينتـهي امتلاء المستـوى الفرعي (4f) تبدأ الإلـكترونات القادمـة في ملء أوربتالات المستوى الفرعي (5d)، وبذلك فإن عنصر اللوتيسيوم (Z=71) له ترتيب إلكتروني في أوربتالاتـه الخارجية هو ($4d^{10}\ 4f^{14}\ 5S^2\ 5p^6\ 5d^1\ 6s^2$)، وهذه هـي السلـسلة الثالـثة من العـناصر الانتـقالية فـي الجدول الدوري، وهـي تبدأ من عنـصر

اللـوتيـسيـوم (Z=71) وتنتـهي بعـنصر الـزئبق (Z=80) وترتيـبه الإلـكترونـي هو ($4d^{10}$ $4f^{14}$ $5s^2$ $5p^6$ $5d^{10}$ $6s^2$) وتنتهي الدورة السادسة بـامتلاء الأوربتالات الثلاثة التابعة للمستوى الفرعي (6p) للعناصر من العدد الذري ٨١ إلى العنصر الخامل وعدده الذري٨٦.

وتعد الدورة السابعة في الجدول الدوري دورة غير مكتملة، وهي تشتمل على عناصر من صنع الإنـسـان، وهي تتبـع نفس الأسلوب الذي رأيـناه في ملء أوربتالات عـناصر الدورة السادسة. وفي العنصرين (Z=87)، (Z=88) تضاف الإلكترونات إلى المستوى الفـرعي (7s)، أما في العنصر الذي عدده الذري ٨٩ وهو الأكتنيوم فيدخل الإلكترون إلى المستوى الفرعي (6d). وتمثل العناصـر من الثوريوم (Z=90) حتى اللورنسيوم (Z=103) السلسلة الثانية من العناصر الانتقالية الداخلية؛ حيث تدخل الإلكترونات في ذراتها في أوربتالات المستوى الفرعي (5f) حتى تمتلئ تمامًا في العنصر ١٠٣.

وابتداءً من العناصر ذات العدد الذري ١٠٤، ١٠٥، ١٠٦؛ فإن الإلكترونات تدخل في أربتالات المســتوى الفرعي (6d) وبذلك فهي تعتبر كذلك عناصر انتقالية، وبصفة عامة؛ فإن الترتيب الإلكتروني الحقيقي لعناصـر الدورة السابعة يحيد نسبيًّا عن الترتيب الإلكتروني المتوقع من تطبيق مبدأ باولي للبناء (أوقاباو).

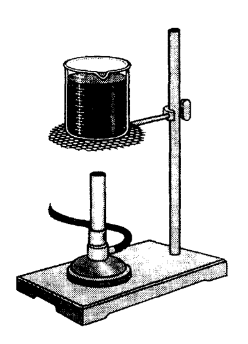
ولتحديد التركيب الإلكتروني لعنصـر ما في الجدول الدوري؛ فإننا نبدأ بالهدروجين وبه إلكترون واحـد، ثم نضيف إلكترونًا آخر حـتى نصل إلى العنصر المطلـوب معرفة ترتيبه الإلكتروني، فإذا أردنا مثلاً أن نكتب الترتيب الإلكتروني لعنصر التنجستن وعدده الذري ٧٤؛ فإن ترتيب الإلكترونات في الدورة الأولى في الجدول هو ($1s^2$)، والدورة الثانية ($2s^2$ $2p^6$)، والدورة الثالثة ($3s^2$ $3p^6$)، والدورة الرابعة ($4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$)، والدورة الخامـسة ($5s^2$ $4d^{10}$ $5p^6$)، والدورة السادسة التي يوجد بهـا التنجستن تبدأ بتـرتيب ($6s^2$) لعنصري السيزيوم والباريوم، ثم يضـاف أربعة عشر إلكترونًا للعناصر الانتقالية الداخلية ($4f^{14}$) وتنتهي بأوربتالات ($5d^4$) حيث التنجستن هو العنصر الرابع في السلسلة الثالـثة للعناصر الانتقالية وله مـستوى فرعي (5d)، وباستـخدام القـواعد السابقة يكون الترتيب الإلكتروني للتنجستن هو
($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$ $5s^2$ $5p^6$ $5d^4$ $6s^2$).

وقد لوحظ أن الترتيب الإلكتـروني طبقًا لمبدأ البناء لباولي لا يصلح أحيـانًا لتفسير بعض العمليـات التي تفقد فيها إلكـترونات مثل التأين، ومثال ذلك أن عـنصر الحديد ترتيبه الإلـكتروني هو ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$ $4s^2$)، على حيـن أن الحديد المـتـأين ترتيبـه هو ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$)، وبذلـك فإن الـحديد يـفقـد الإلكترونات من المستوى الفرعي (4s) رغم أن إلكترونات المستوى الفرعي (3d) هي

التي أضيفت في الآخر طبقًا لمبدأ البناء لباولي، وهي الأعلى طاقة، ويعتبر ترتيب طاقة الأوربتالات مختلفًا الذرات عنه في الأيونات.

وبصفة عامة؛ فإن الإلكترون الأول الذي تفـقده الذرة عند تأينها هو الإلكترون الذي له أعلى قيمة لكل من (n)، (l)، ولذلك يفضل عند كتابة الترتيب الإلكتروني لذرة ما أن يكتب ذلك طبقًا لكل لزيادة قيمة (n) وليس على أي أساس نظري آخر.



الباب الثالث
الجدول الدوري للعناصر

سبق أن استعرضنا في الباب السابق الترتيب الإلكتروني للذرات وكيف أدى أسلوب ملء الأوربتالات المختلفة بالإلكترونات إلى ترتيب العناصر فيما عرف بدورات أفقية، ومجموعات رأسية معطية بذلك ما سمى بالجدول الدوري الحديث للعناصر.

وسوف نستعرض في هذا الباب التسلسل التاريخي للجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل داخل المجموعة الواحدة، أو خلال الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين.

التسلسل التاريخي للجدول الدوري

ثمانيات نيولاندز:

في عام (١٨٦٤) اقترح العالم الإنجليزي "جون نيولاندز" "J.A.R. Newlands" أول تصور للترتيب الدوري للعناصر؛ حيث قام بترتيب العناصر المعروفة في ذلك الحين في صفوف أفقية يحتوي كل صف منها على سبعة عناصر مرتبة طبقًا للزيادة في كتلتها الذرية، وذلك طبقًا للجدول التالي (رقم ٣ - ١).

جدول (٣ - ١)

ترتيب نيولاندز للعناصر عام (١٨٦٤)

Li	Be	B	C	N	O	H F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe	Co,Ni
Cu	Zn	Y	In	As	Se	Br
Rb	Sr	La,Co	Zr	Nb,Mo	Ru, Rh	Pd
Ag	Cd	U	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba					

* العناصر الموضوع أسفلها خط ليست في أماكنها الحقيقية الحالية

وقد بين«نيولاندز» أن العنصر الثامن في هذا الترتيب له خواص كيميائية مشابهة إلى حد كبير للعنصر الأول، وأطلق على هذه الظاهرة اسم «قانون الثمانيات» "Law of Octaves" . وقد قوبل هذا الجدول بالاستهزاء من زملائه من العلماء في الجمعية الكيميائية بلندن، ورفضوا نشر البحث الخاص بذلك.

وبعد فترة وجيزة من وضع «نيولاندز» لقانون الثمانيات، وعلى وجه التحديد في عام (١٨٦٩) اقترح العالم الروسي «ديمتري مندلييف» "Mendeleev" أسلوبًا جديدًا للترتيب الدوري للعناصر ووضع لذلك جدولاً سمي بجدول مندلييف الدوري كما في جدول (٣ - ٢).

وقد قوبل جدول مندلييف بشيء من الارتياح. وإذا تساءلنا عن سبب رفض جدول نيولاندز وقبول جدول مندلييف نجد أن العناصر من الهدروجين (H) إلى الكالسيوم (Ca) في جدول نيولاندز متماشية تمامًا مع التشابه المتدرج للخواص، ثم تبدأ بعد ذلك عدة مشاكل وإذا اعتبرنا (R) رمزًا للفلز فإننا نجد أن الكروم (Cr) والألومنيوم (Al) يكونان أكاسيد تركيبها (R_2O_3) وبذلك يوضع الكروم ووزنه الذري ٥٢ ؛ قبل التيتانيوم ووزنه الذري ٤٨ . كذلك نجد أن الحديد (Fe) لا يشبه الأكسجين (O) في

جدول (٣- ٢)

الجدول الدوري لمندلييف (١٨٧١)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
H							
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe,Co,Ni
Cu	Zn	-	-	As	Se	Br	Ru,Rh,Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba						

خواصه الكيميائية، ويضاف إلى ذلك أن كلاً من الكوبلت (Co) والنيكل (Ni) لا يتشابهان في خواصهما مع الهالوجينات.

وقد كان مندلييف على قدر كبير من الذكاء؛ فقد ترك عدة فراغات بعد عنصر الكالسيوم، وتوقع أن تكتشف عناصر جديدة فيما بعد يمكن أن تملأ هذه الفراغات، يضاف إلى ذلك أنه توقع بعض هذه العناصر طبقًا لموقعها في المجموعة الواحدة، وقد تحقق ذلك فيما بعد، وكان دليل مندلييف في ترتيبه الدوري هو أكاسيد كل مجموعة وتركيبها الكيميائي بالإضافة إلى كتلتها الذرية.

جدول لوثرماير

في عام (١٨٦٨) اقترح العالم الألماني «لوثر ماير» "Lothar Meyer" ترتيب العناصر المعروفة في ذلك الوقت، وعددها ٥٦ عنصرًا، في جدول دوري، ونشر معه رسومًا بيانية توضح خواص كل عنصر مثل حجم الجرام جزيء (الحجم المولاري) وارتباطه بالأوزان الذرية لكل عنصر. وقد نشر «ماير» أعماله في عام (١٨٧٠) دون أن يعلم ما قام به مندلييف في نفس هذا المجال. وفي عام (١٨٨٢) استحق العالمان مشاركة جائزة «ديفي» "Davy Medal" وهي أعلى وسام استحقاق تمنحه الجمعية الملكية البريطانية. وبعد ذلك بخمس سنوات، أي في عام (١٨٨٧)، قامت الجمعية الملكية بمنح نفس هذه الجائزة إلى العالم الإنجليزي نيولاندز.

الجدول الدوري الحديث وجدول مندلييف

عندما تكلمنا في الباب السابق عن الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر؛ كان لزامًا علينا أن نستعرض من خلاله ما سمي بالجدول الدوري الحديث الذي رتبت فيه العناصر على أساس أعدادها الذرية، وذلك خلافًا لما اتبعه كل من نيولاندز وماير ومندلييف الذين استخدموا الأوزان الذرية في وضع جداولهم الدورية.

وإذا نظرنا إلى جدول مندلييف نجد أن هناك ثلاث حالات وضعت فيها بعض العناصر في غير موضعها إذا قورنت بالجدول الدوري الحديث. وهذه العناصر هي الأرجون (Ar) ووزنه الذري (٣٩,٩٥)، الذي وضع قبل البوتاسيوم (K) وكتلته الذرية (٣٩,١٠) وحدة ذرية. كذلك وضع الكوبلت (Co) وكتلته الذرية (٥٨,٩٣) قبل النيكل (Ni) وكتلته الذرية (٥٨,٦٩) أما الحالة الثالثة فهي وضع التلوريوم (Te) وكتلته الذرية (١٢٧,٦٠)، قبل اليود (I) وكتلته الذرية (١٢٦,٩٠) وحدة ذرية.

ولقد وضعت هذه العناصر في جدول مندلييف طبقًا لخواصها الكيميائية، ولكن أوزانها الذرية لم تكن متمشية مع التدرج في الأوزان الذرية الذي وضع على أساسه جدول مندلييف.

ولقد توصل إلى حل هذه المشكلة عالم إنجليزي شاب هو "هنري موزلي» "Henry Moseley" عام (١٩١٤)، وهو أحد تلاميذ العالم المشهور «رزرفورد»، وكان «موزلي» يدرس خواص العناصر الإشعاعية خاصة انطلاق أشعة إكس منها عند اصطدامها بإلكترونات عالية الطاقة. وقد لاحظ «موزلي» أنه عند رسم علاقة بيانية بين الجذر التربيعي لتردد أشعة إكس ($\upsilon^{1/2}$) المنبعثة وبين الكتلة الذرية للعناصر، أعطت خطًا مستقيمًا تقريبًا، على حين كانت هناك ثلاثة أزواج من العناصر جاءت نتائجها بعيدة نسبيًا عن هذا الخط المستقيم، وهذه العناصر هي: الأرجون، والبوتاسيوم، والكوبلت، والنيكل، والتلوريوم، واليود.

وعندما قام موزلي برسم العلاقة البيانية بين الجذر التربيعي لتردد أشعة إكس وبين العدد الذري للعناصر؛ حصل على خط مستقيم ليس به أي حيود من أي عنصر.

وبذلك يكون موزلي قد وضح أن الذي يحدد طبيعة أشعة إكس المنبعثة من كل عنصر هو الشحنة الموجودة على نواة ذلك العنصر، وهو ما نسميه اليوم بالعدد الذري للعنصر.

وقد تبين منذ ذلك الحين أن القانون الدوري ينص على أن خواص العناصر الكيميائية دالة دورية للعدد الذري لهذه العناصر، وبذلك أصبح الجدول الدوري الحديث مرتبًا طبقًا للزيادة في الأعداد الذرية للعناصر، وهو ما شاهدناه في الباب السابق عند الكتابة عن الترتيب الإلكتروني لذرات مختلف العناصر والذي لاحظنا فيه ما يلي:

١ - تسمى الأعمدة الرأسية للعناصر في الجدول باسم المجموعات.

٢ - تسمى الصفوف الأفقية للعناصر في الجدول باسم الدورات.

وتعطى كل مجموعة رقمًا محددًا يكتب في أعلى كل عمود رأسي، وللأسف الشديد فإنه منذ زمن مندلييف حتى الآن لم يحدث اتفاق بين العلماء بشكل قاطع على عملية الترقيم. وقد تم حديثًا جدًا الاتفاق من خلال الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية "International Union of Pure and Applied Chemistry" {IUPAC} على هذا الترقيم، وأوصى بترقيم الثمانية عشر مجموعة ترقيمًا تصاعديًا من اليسار إلى اليمين بدءًا برقم واحد ومنتهيًا برقم ثمانية عشر (انظر الجدول الدوري المرفق»، إلا أن هذا التقسيم الجديد لم يلقَ قبولاً لدى كثير من العلماء بالمقارنة بالترقيم القديم المعروف للجميع والذي يقسم الجدول الدوري إلى ثماني مجموعات رئيسية. وقد وضعت مجموعتان من هذه المجموعات الثمانية في الجدول تحت الأرقام اللاتينية (I, II, III...)، اثنتان منهما في أقصى اليسار، والستة الأخرى على يمين الجدول، ووضعت بينهما عشر مجموعات (من ٣ - ١٢) تشتمل على العناصر الانتقالية، كما يوجد أسفل الجدول دورتين يمثلان مجموعتي عناصر اللانثانيدات "Lanthanides" وهي العناصر التي تشغل نفس الموضع في الجدول مع عنصر اللانثانوم (La) وعدده الذري (٥٧)، وهي أربعة عشر عنصرًا تبدأ باللانثانوم (٥٧) وتنتهي بالإيتربيوم (٧٠)، أما المجموعة الثانية فهي عناصر الأكتينيدات "Actinides" وهي تشغل نفس الموضع في الجدول مع عنصر الأكتنيوم (٨٩) وعددها أربعة عشر عنصرًا تنتهي بعنصر النوليوم (١٠٢).

الجدول الدوري للعناصر

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 87	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

العلاقة بين الجدول الدوري والترتيب الإلكتروني

يمكن الاستعانة بالجدول الدوري للعناصر في كتابة الترتيب الإلكتروني للمدارات الخارجية لأي عنصر من العناصر، وخاصة بالنسبة لعناصر المجموعات الرئيسية وهي كما يلي:

المجموعة	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨
الترتيب الإلكتروني للمدار الخارجي	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6

حيث (n) تمثل رقم المجموعة الذي يقع فيها العنصر، ويعني ذلك أن (n) تساوي واحد للدورة الأولى (H, He)، (n=٢) للدورة الثانية ($Li \rightarrow Ne$) وهكذا، ويلاحظ أن قيمة (n) هي نفسها العدد الكمي الرئيسي لأعلى مستوى طاقة مشغول في هذه الدورة.

ومن المعروف أن الجدول الدوري يستخدم في إيجاد علاقة بين خواص العناصر المختلفة طبقًا لترتيبها في هذا الجدول، وفيما يلي بعض الخواص الهامة والدورية للعناصر كما يمكن استنباطها من الجدول الدوري:

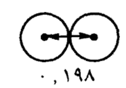
دورية خواص العناصر في الجدول الدوري

١ ـ نصف قطر الذرة:

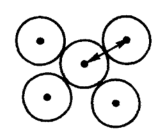
اتضح لنا من الباب السابق أن تحديد حجم الذرة ليس موضوعًا سهل المنال؛ خاصة في ضوء النظرية الموجية لشرودنجر، وفكرة السحابة الإلكترونية حيث لا يوجد تحديد واضح لحدود كل مستوى من المستويات التي قد يشغلها الإلكترون حول النواة، ومع ذلك يمكن الحديث عما يسمى بنصف قطر الذرة باعتبارها كروية الشكل.

وقد تم التعارف على اعتبار نصف قطر الذرة بأنه يساوي نصف قيمة المسافة بين أقرب ذرتين في أي مادة ما. ومثال ذلك أن نصف قطر ذرة الكلور هو نصف المسافة التي تصل بين نواتي ذرتين متجاورتين من ذرات الكلور، والمسافة التي تفصل هاتين النواتين=١٩٨, ٠ نانومتر، وعلى ذلك فإن نصف قطر ذرة الكلور= $\frac{٠,١٩٨}{٢}$ نانومتر.

وكذلك نصف قطر ذرة النحاس هو نصف المسافة بين نواتي ذرتين متلامستين من ذرات النحاس ويساوي ١٧٧٥ر٠ نانومتر.



نصف قطر ذرة الكلور= $\frac{٠,١٩٨}{٢}$ = ٠,٠٩٩ نانومتر



نصف قطر ذرة النحاس= $\frac{٠,٢٥٥}{٢}$ = ٠,١٧٧٥ نانومتر

وبالنسبة لنصف قطر الذرة لعناصر المجموعات الرئيسية يلاحظ ما يلي:

أ - يقل نصف القطر كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة في الجدول الدوري.

ب - يزداد نصف القطر كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة في الجدول الدوري.

ويمكن تفسير ذلك في ضوء ما نسميه بالشحنة النووية المؤثرة (Z_{eff}) "Effective Nuclear Charge" للإلكترون الخارجي في الذرة، وتحدد قيمة (Z_{eff}) لأي إلكترون العلاقة التالية:

$$Z_{eff} = Z^{-}$$

حيث (Z) هي الشحنة النووية الحقيقية، وتساوي العدد الذري، في حين تمثل Z^{-} عدد الإلكترونات الداخلية في جميع مستويات الطاقة، وهذه الإلكترونات تحجب الإلكترون الخارجي عن النواة، فتقلل بذلك من قوة الجذب بين شحنة النواة الموجبة، وبين الشحنة السالبة لهذا الإلكترون، ويتضح ذلك من الأمثلة الثلاثة التالية لعناصر الصوديوم والمغنسيوم والألومنيوم.

العنصر	الترتيب الإلكتروني	Z	عدد الإلكترونات الداخلية	قيمة Zeff التقريبية
$_{11}Na$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	١١	٢ + ٢ + ٦ = ١٠	١١-١٠=١
$_{12}Mg$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	١٢	٢ + ٢ + ٦ = ١٠	١٢-١٠=٢
$_{13}Al$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	١٣	٢ + ٢ + ٦ = ١٠	١٣-١٠=٣

ويتضح من ذلك أن قيمة الشحنة النووية المؤثرة (Z_{eff}) تزداد كلما انتقلنا في الدورة الواحدة في الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين، ويؤدي ذلك إلى زيادة قوة التجاذب بين الإلكترونات الخارجية وبين نواة الذرة مما يؤدي إلى تقليل قيمة نصف قطر هذه الذرة كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة.

وعندما ننتقل من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري نجد أن قيمة(Z_{eff}) تظل ثابتة تقريبًا، ومثال ذلك أن قيمة (Z_{eff}) تظل ثابتة تقريبًا بالنسبة لعناصر المجموعة الأولى في الجدول الدوري، وعلى ذلك فإن قيمة (Z_{eff}) المؤثرة على الإلكترون الخارجي في ذرات العناصر القلوية Cs, Rb, K, Na, Li، هي نفس قيمتها بالنسبة لإلكترون ذرة الهدروجين. أما السبب في زيادة نصف قطر الذرات عندما ننتقل من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة فهو زيادة المسافة بين الإلكترون الخارجي وبين النواة كلما ازداد العدد الكمي الرئيسي (n) كما سبق شرحه في الباب السابق. وينبني على ذلك أن نصف قطر الذرة يزداد من الليثيوم (2s electron) إلى الصوديوم (3s electron) إلى البوتاسيوم (4s electron) وهكذا.

وبنفس هذا المنطق يتم تفسير سلوك المجموعات الأخرى في الجدول الدوري والذي يوضحه شكل (٣ - ١) فنجد دائمًا أن نصف القطر يقل من اليسار إلى اليمين، ويزداد من أعلى إلى أسفل.

٢ ـ نصف القطر الأيوني:

يوضح شكل (٣-١) أنصاف أقطار أيونات عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري، حيث توجد الكاتيونات على الجانب الأيسر وتوجد الأنيونات على الجانب الأيمن، وينطبق نفس التفسير الخاص بأنصاف أقطار الذرات على أنصاف أقطار الأيونات حيث يزداد نصف قطر الأيون (كاتيون أو أنيون) كلما انتقلنا في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل، أي أن أنصاف أقطار الفلزات القلوية يمكن ترتيبها كما يلي:

$$Li^+ < Na^+ < K^+$$

وكذلك أيونات الهالوجينات $F^- < Cl^- < Br^-$

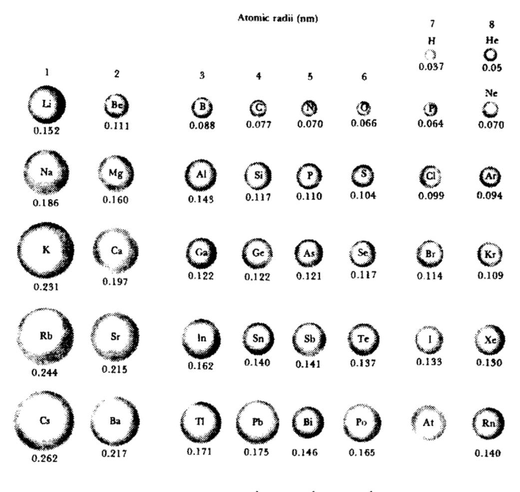
على حين تقل قيمة نصف قطر الأيون كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، أي أن:

$$Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$$

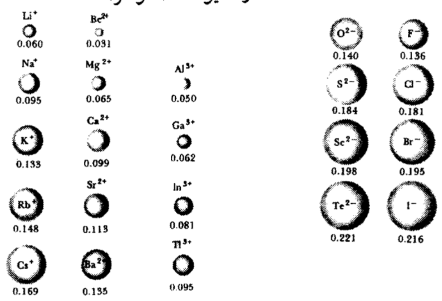
وكذلك $S^{-2} > Cl^-$ وأيضًا $Se^{2-} > Br^-$

وعند مقارنة نصف قطر الأيون بنصف قطر الذرة التي اشتق منها الأيون؛ نجد أن

أنصاف أقطار الذرات (نانومتر)



أنصاف أقطار الأيونات (نانومتر)



شكل (٣ - ١)

أنصاف أقطار عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري وكذلك أنصاف أقطار أيوناتها

الأيونات الموجبة (الكاتيونات) يكون نصف قطرها أصغر من نصف قطر الذرة غير المتأينة، ومثال ذلك أن نصف قطر كاتيون الصوديوم Na^+= ٩٥٠ر٠ نانومتر، وهو أصغر من نصف قطر ذرة الصوديوم Na= ١٨٦ر٠ نانومتر.

أما بالنسبة للأيونات السالبة (الأنيونات) فيكون نصف قطر الأيون أكبر من نصف قطر الذرة غير المتأينة، ومثال ذلك فإن نصف قطر أنيون الكلور Cl^-= ١٨١ر٠ نانومتر، وهو أكبر من نصف قطر ذرة الكلور Cl=٩٩٠ر٠ نانومتر.

ويتضح من ذلك أن الأنيونات تكون دائمًا أكبر حجمًا من الكاتيونات الواقعة في نفس الدورة في الجدول الدوري، فنجد أن Cl^-= ١٨١ر٠ نانومتر و Na^+= ٩٥٠ر٠ نانومتر، أي أن أيون الكلور يصل حجمه إلى ضعف حجم أيون الصوديوم تقريبًا، ولذلك فإن مركب كلوريد الصوديوم وهو مركب أيوني تشغل الأنيونات أكبر جزء من تشكيله البلوري.

ويمكن تفسير صغر نصف قطر الكاتيون عند نصف قطر الذرة غير المتأينة بأن الإلكترونات الخارجية في الكاتيون تنجذب أكثر إلى البروتونات الموجودة بالنواة عما يحدث في حالة الذرة المتعادلة. أما في حالة الأنيونات فإن وجود إلكترونات زائدة تزيد من التنافر بين الإلكترونات الخارجية مما يتسبب في زيادة نصف قطر الأنيون.

٣ ـ طاقة التأين "Ionization Energy":

تعد طاقة التأين مقياسًا لمدى صعوبة انتزاع إلكترون من ذرة ما، وهي تعرف على أنها الطاقة الممتصة واللازمة لإحداث التأين. ومن المتعارف عليه أنه في حالة امتصاص طاقة بواسطة نظام ما؛ فإن علامة هذه الطاقة تكون موجبة، أما عند انطلاق الطاقة من هذا النظام فإن علامتها تكون سالبة، وبذلك فإن طاقة التأين لأي ذرة تكون دائمًا موجبة الإشارة ويرمز لها بالرمز (ΔE_n) حيث (n) تمثل عدد الإلكترونات التي أزيلت بعد التأين أي ١، ٢، ٣. وعند إزالة أكثر من إلكترون من الذرة تكون لدينا طاقة تأين أولى (ΔE_1)، وطاقة تأين ثانية (ΔE_2) وهكذا، ومثال ذلك طاقة التأين لعنصر (M) يمكن تمثيلها على الوجه التالي:

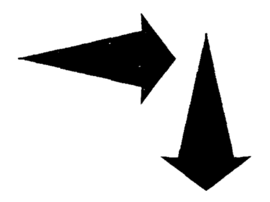
$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^- \qquad \Delta E_1 = \text{طاقة التأين الأولى}$$

$$M^+(g) \longrightarrow M^{2+}(g) + e^- \qquad \Delta E_2 = \text{طاقة التأين الثانية}$$

ويتضح من هذه المعادلات أن التأين يحدث لذرة العنصر في صورته الغازية (g).

ويوضح شكل (٣ - ٢) طاقة تأين عناصر المجموعة الرئيسية بالجدول الدوري، ويتبين منه أن طاقة التأين تزداد كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة،

على حين تقل طاقة التأين كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، ويلاحظ أن سلوك طاقة التأين في كل من الدورة أو المجموعة هو عكس سلوك نصف قطر الذرة، أي أنه كلما صغر حجم الذرة كانت طاقة التأين كبيرة، وهذا وضع طبيعي؛ لأن إلكترونات الذرة الصغيرة تكون أكثر انجذابًا نحو النواة مما يجعل من الصعب إلى حد ما إزالة إلكترون منها واحتياج ذلك إلى طاقة كبيرة.



شكل (٣ - ٢)
طاقة تأين عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري

1	2	3	4	5	6	7	8
						H 1312	He 2372
Li 520	Be 900	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
Na 496	Mg 738	Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1520
K 419	Ca 590	Ga 579	Ge 762	As 944	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	In 558	Sn 709	Sb 832	Te 869	I 1009	Xe 1170
Cs 376	Ba 503	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At	Rn 1037

مثال: إذا وجدت ثلاثة عناصر في الجدول الدوري وهي C,B,A، وكانت توجد في هذا الجدول في مربع منه بالشكل التالي:

B	C
A	

وضح ما يلي:

أ - أي من هذه العناصر له (i) أكبر نصف قطر ذري؟
(ii) أصغر نصف قطر ذري؟

ب - أي منها له (iii) أكبر طاقة تأين؟
(iv) أصغر طاقة تأين؟

الحل: أ - (i) A له أكبر نصف قطر ذري.
(ii) C له أصغر نصف قطر ذري.

ب - (iii) C له أكبر طاقة تأين.
(iv) A له أصغر طاقة تأين.

مثال: قارن بين كل من نصف القطر الذري، وطاقة التأين الأولى لكل من الكالسيوم (Ca) والروبيديوم (Rb).

الحل: الروبيديوم له نصف قطر ذري أكبر، وله طاقة تأين أصغر من الكالسيوم.

ومن المعروف أن طاقة التأين (ΔE_2) لأي عنصر أكبر بكثير من طاقة تأينه الأولى (ΔE_1) وبذلك تكون طاقة التأين الثالثة (ΔE_3) أعلى من كل منهما.

ويمكن مشاهدة ذلك من قيم ΔE_1، ΔE_2، ΔE_3، للبوتاسيوم K:

$$K(g) \longrightarrow K^{+}(g) + e^{-} \quad ; \quad \Delta E_1 = 419 \text{ KJ/mol}$$

$$K^{+}(g) \longrightarrow K^{2+}(g) + e^{-} \quad ; \quad \Delta E_2 = 3051 \text{ KJ/mol}$$

$$K^{2+}(g) \longrightarrow K^{3+}(g) + e^{-} \quad ; \quad \Delta E_3 = 4411 \text{ KJ/mol}$$

ويسهل تفسير هذه القيم حيث إنه كلما زادت الشحنة الموجبة على الأيون زاد التجاذب بين نواته وبين الإلكترونات، وبالتالي يقل حجم الأيون ويصبح إخراج إلكترون آخر منه أكثر صعوبة فتزداد طاقة التأين.

ويوضح جدول (٣ - ١) طاقة التأين المتتابع ΔE_1، ΔE_2، ΔE_3، معبراً عنها بالكيلوجول لكل مول، لأربعة عناصر بالجدول الدوري، وهي البوتاسيوم، والكالسيوم، والحديد، والنحاس.

جدول (٣ - ١)

KJ/mol / العنصر	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
$_{19}K$	419	3051	4411
$_{20}Ca$	590	1145	4912
$_{26}Fe$	759	1561	2957
$_{29}Cu$	746	1958	3554

ويلاحظ ارتفاع قيم ΔE_2، ΔE_3 الموضوع أسفلها خط (في حالة البوتاسيوم) عن بقيـة القيم الأخرى في هذا الجـدول لصعوبة إزالة إلكـترون آخر من أيون البوتـاسيوم (K^+)؛ لأن تركيبه الإلكتروني بعد إزالة إلكترون واحد من الذرة يصبح مماثلاً لتركيب الغاز الخامل الموجود بنفس دورة الجدول الدوري، وهو ترتيب إلكتروني عالي الثبات.

الميل الإلكتروني "Electron Affinity"

يعبر عن الميل الإلكتروني بأنه التغير في الطاقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة ما وهي في حالتها الغازية لتتحول إلى أيون سالب.

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$$

ويوضح جدول (٣ - ٢) قيم الميل الإلكتروني (ΔE) لبعض ذرات اللافلزات معبراً عنها بالكيلوجول لكل مول.

جدول (٣ - ٢)

رقم المجموعة					
3	4	5	6	7	8
B -23	C -123	N 0	O -142	F -332	Ne +29
	Si -120	P -74	S -200	Cl -348	Ar +35
	Ge -116	As -77	Se -195	Br -324	Kr +39
		Sb -101	Te -190	I -295	Xe +41

ويلاحظ أن قيم (ΔE) تكون أكثر سالبية كلما كان الأيون المتكون أكثر ثباتًا كما في حالة الهالوجينات؛ لأنـها جميعًا تكون أيونات سالبة عالـية الثبات؛ لأن هذه الأيونات الناتجة منها تناظر في ترتيبها الإلكتروني الترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة التي تليها في نفس الدورة في الجدول الدوري.

ويصبح الوضع على النقيض من ذلك تمامًـا عند إضافة إلكترون إلى أي غاز خامل مـثل النيـون (Ne)؛ لأن ذرة النيون بها عـشرة إلكترونات (٢+٨) وهو ما يمـثل ترتيبًا إلكترونيًّا ثابتًا إلى حد كبير، وعند إضـافة إلكترون إليها تعطي أيونًا سالبًا (Ne^-) بــه إحدى عشر إلكـترونًا وهو ترتيب غير ثابت أو غيـر مستقر، ويستدعـي ذلك امتصاص قدر من الطاقة، لإحداث ذلك كما يلي:

$$Ne(g) + e^- \longrightarrow Ne^-(g) \quad \Delta E = +29\ KJ/mol$$

ويتبيـن مما سبق أنه يمـكن إيجاد علاقة بين الـميل الإلكتروني وبيـن نصف القطر الذري لعناصر الجدول الدوري، حيث إنه يمكن تصور أنه كلما صغر نصف قطر الذرة كان التجاذب بين نواتها وبين الإلكترونات أكبر وأقوى، ويترتب على ذلك أن ميل مثل هذه الذرة للإلكترونات يصبح أكبر ولـه إشارة سالبة، على حين أن الذرة ذات القطر أو نصف القطر الكبير سـيكون ميلها الإلكتروني أقل سالبية، وهناك استـثناءات كثيرة لهذه القاعدة، ومثال ذلك أن ذرة النتروجين لـها ميل إلكتروني أقل من ذرة الكربون رغم أن ذرة النتروجـين، أصغر منها حـجمًا. وقد تم تفـسير هذه الظاهرة فـي ضوء ثبات ذرة النتروجـين حيث إن المستـوى الفرعي (p) في الذرة نصف مـملوء مما يجعـل إضافة إلكترون إليها أكثر صعوبة كما هو واضح من المعادلة التالية:

$$N(1s^2 2S^2 2P^3) + e^- \longrightarrow N^-(1s^2 2s^2 2p^4) \quad \Delta E = 0$$

الخاصية الفلزية واللافلزية

يمكن تقسـيم الجدول الدوري إلى فلزات ولا فلزات، وبذلك يمكـن التعرف على الخاصية الفـلزية أو اللافلزية لأي عنصر من موقعه فـي الجدول الدوري، ولكن يجب أولاً أن نحدد الفرق بين ما هو فلز وما هو لا فلز، وما هي خصائص كل منهما وعلاقة هذه الخصائص بتركيب كل منها.

لو أننا رسـمنا خطًا مـتعرجًا عـلى هيئة درجـات السلم يبـدأ من أقصى اليـسار في الجدول الدوري وينزل إلى أسفـل ناحية اليمين؛ فإن هذا الخط يفـصل ما بين الفلزات واللافلزات الموجودة فـي الجدول؛ حيث تقع الفلزات على يسـار هذا الخط وأسفله، وتقع اللافلزات على يمين هذا الخط وفي أعلاه. ويمكن القول بأن الفلزات هي:

أولاً: جميع عناصر المجموعة الأولى باستثناء الهدروجين، وجميع عناصر المجموعة الثانية، وكذلك عناصر المجموعة الثالثة باستثناء البورون.

ثانيًا: جميع العناصر الانتقالية.

ثالثًا: العناصر الموجودة على يمين العناصر الانتقالية في المجموعة الثالثة، وهي الجاليوم (Ga) والأنديوم (In) والثاليوم (Tl) وكذلك في المجموعة الرابعة وهي القصدير (Sn) والرصاص (Pb) ومن المجموعة الخامسة البزموت (Bi)، وتسمى هذه العناصر باسم فلزات ما بعد العناصر الانتقالية.

رابعًا: اللانثانيدات والأكتينيدات.

وأهم ما يميز الفلزات أنها جميعًا في حالتها الصلبة في درجات الحرارة العادية (عند ٢٥ْس) فيما عدا فلز الزئبق الذي ينصهر عند -٤٠ْ سلزيوس.

أما اللافلزات وهي التي توجد أعلى الخط المتعرج السابق وعلى يمينه فنصفها تقريبًا يوجد في الحالة الغازية عند درجة ٢٥ سلزيوس وتحت الضغط الجوي المعتاد، باستثناء البروم الذي يكون سائلاً في درجات الحرارة العادية، أما باقي اللافلزات فيوجد في الحالة الصلبة.

ويوجد نحو ٢٠ لا فلز من بينها الغازات الخاملة، ويوجد على طول الخط المتدرج السابق بعض العناصر التي يصعب تقسيمها أو وضعها في إحدى المجموعتين السابقتين؛ لأنها تتميز بصفات مشتركة بين صفات هاتين المجموعتين، وهذه العناصر هي:

Boron	Silicon	Germanium	Arsenic	Antimony	Tellurium
B	Si	Ge	As	Sb	Te
البورون	السليكون	الجرمانيوم	الزرنيخ	الأنتيمون	التلوريوم

ويطلق على هذه العناصر عادة اسم «أشباه الفلزات» "Metalloids" وبعض منها مثل السليكون والجرمانيوم شبه موصلة للكهرباء، وتستخدم في الحاسبات الآلية وفي الخلايا الشمسية.

ويمكن القول بصفة عامة بأن الخاصية الفلزية تقل كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، وإذا أخذنا مثالاً لذلك الدورة الثالثة في الجدول الدوري؛ نجد أنها تبدأ بثلاثة عناصر فلزية خالصة وهي الصوديوم والمغنسيوم والألومنيوم، ثم نجد بعد ذلك عنصر السليكون الذي يعد من أشباه الفلزات، ويليه بعد ذلك أربعة لا فلزات وهي الفوسفور والكبريت والكلور والأرجون.

ونلاحظ أيضًا أن الخاصية الفلزية تزداد كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، وإذا أخذنا مثالاً لذلك المجموعة الرابعة نجد أنها تبدأ من أعلى بلا فلز وهو عنصر الكربون، ويوجد أسفل منه عنصري السليكون والجرمانيوم وهما من أشباه الفلزات، ثم نجد أسفلهما عنصري القصدير والرصاص ولهما خواص فلزية خالصة.

الخواص الفيزيائية للفلزات

أهم الخواص المميزة للفلزات هي ما يلي:

١ - التوصيل الكهربائي العالي:

تعد قيم التوصيل الكهربائي للفلزات أكبر بمئات المرات من توصيل اللافلزات، ويعد فلز الفضة أكبر موصل جيد للتيار الكهربائي، ولكن نظرًا لأنه من الفلزات النفيسة أو الثمينة فهو لا يستعمل في هذا الغرض إلا نادرًا، ويقترب النحاس من الفضة في قيمة توصيله للكهرباء، ولذلك فهو يستخدم عادة في صنع الأسلاك الكهربائية، ويعتبر الزئبق كذلك من الموصلات الجيدة للكهرباء.

٢ - التوصيل الحراري العالي:

تعد الفلزات من أهم الموصلات للحرارة، وذلك فهي تستخدم في صنع أواني الطهي، على حين تستخدم اللافلزات في صنع أيدي هذه الأواني؛ لأنها ضعيفة التوصيل الحراري.

٣ - سهولة السحب والطرق:

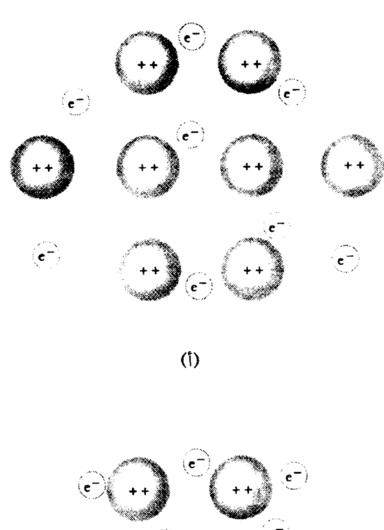
يسهل سحب الفلزات على هيئة أسلاك، كما يسهل طرقها على هيئة صفائح رقيقة جدًا.

٤ - شدة اللمعان:

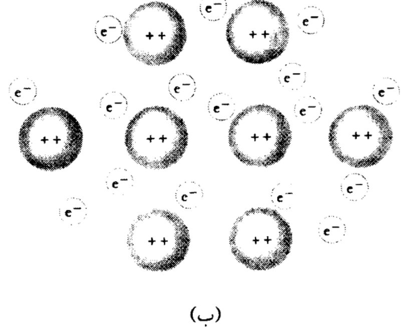
تتميز الفلزات بسطحها اللامع الذي يعكس الضوء مثل الذهب والبلاتين والنحاس وغيرها.

الرابطة الفلزية "Metallic Bond"

أمكن تفسير الخواص المميزة للفلزات في ضوء تركيب ذري معين تكون فيه بعض إلكترونات ذراتها شبه متحركة أو سابحة وغير تابعة لأي أيون موجب بعينه، ويطلق العلماء على هذا النموذج اسم «البحر الإلكتروني» "Electron Sea Model"، وفيه تكون الأيونات الموجبة مصفوفة في صفوف خاصة، وتسبح الإلكترونات فيما بينها دون ارتباط واضح ودون أن تكون تابعة لأي أيون من هذه الأيونات، ويبين شكل (٣-٣) صورة هذا النموذج في كل من فلزي الصوديوم والمغنسيوم.



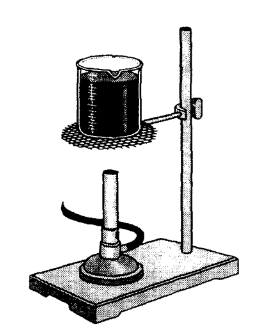
(أ)



(ب)

شكل (٣ - ٣)

نموذج البحر الإلكترونى للرابطة الفلزية
فى فلز الصوديوم (أ) وفلز المغنسيوم (ب)



الباب الرابع

الروابط التساهمية

"Govalent Bonds"

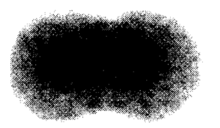
سبق أن أشرنا من قبل إلى ما يسمى بالمركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم NaCl، حيث تجذب الشحنات المضادة على أيوناتها (Cl^-, Na^+) بعضها البعض بقوى إلكتروستاتيكية قوية وهي تعرف باسم الرابطة الأيونية.

أما القوى التي تربط بين ذرات اللافلزات بعضها ببعض في الجزيئات ثنائية الذرة أو متعددة الذرات فهي تختلف اختلافًا واضحًا عن الروابط الأيونية، وتسمى عادة باسم الروابط التساهمية. وتتكون الرابطة التساهمية من زوج من الإلكترونات تشترك في تقديمه الذرتان المكونتان للرابطة، ومثال ذلك جزيء الهدروجين H_2 ويمكن كتابته (H : H) حيث تمثل كل نقطة أحد الإلكترونات، كما يمكن كتابتها على الوجه التالي (H - H) حيث يمثل الخط الأفقي الرابطة التساهمية.

طبيعة الروابط التساهمية

لا تعني كتابتنا للرابطة التساهمية على هيئة نقطتين أو على هيئة خط يصل بين الذرتين أن الإلكترونين المكونين لهذه الرابطة ثابتين في مكان ما بين نواتي هاتين الذرتين، ولكن الصورة الأكثر قربًا من الحقيقة هي أنهما يكونان سحابة إلكترونية حول نواتي الهدروجين كما في الشكل (٤ - ١)، ويمكن لهما أن يتواجدا في أي لحظة في أماكن مختلفة حول النواتين؛ إلا أن الأكثر

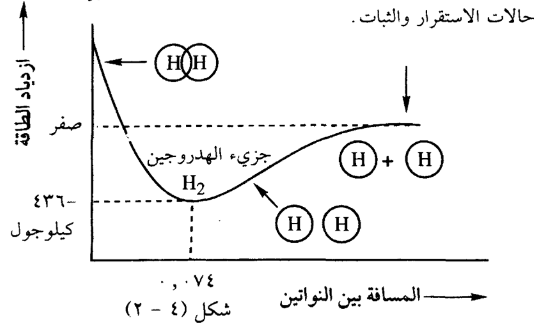
احتمالاً هو تواجدهما بين النواتين، أي أن الكثافة الإلكترونية تكون أعلى ما يمكن في هذه المنطقة عنها في الأطراف البعيدة للجزيء.



شكل (٤ - ١)

والسؤال الذي كان دائمًا ما يخالج أذهان العلماء؛ هو كيف تؤدي مشاركة إلكترونين بين نواتي ذرتي الهدروجين إلى زيادة ثباتهما عن حالة وجودهما منفصلتين كل منهما عن الأخرى؟! وخاصة أنه قد وجد أن طاقة جزيء الهدروجين تقل بنحو ٤٣٦ كيلوجول عن طاقة ذرتي الهدروجين المنفصلتين.

وقد جاء الرد على هذا التساؤل على أيدي عالمي الفيزياء «هايتلر ولندون» "W.A. Heitler & T. Lindon" عام (١٩٢٧) وذلك عندما قاما باستخدام ميكانيكا الكم في حساب الطاقة اللازمة لارتباط ذرتي الهدروجين معًا على هيئة جزيء كدالة للمسافة بينهما. ويوضح شكل (٤ ـ ٢) العلاقة بين الطاقة وبين المسافة بين نواتي الذرتين، ويتضح منه أنه عندما تكون الذرتان بعيدتان عن بعضهما البعض بمسافة كبيرة نسبيا فإنه لا يوجد بينهما أي تجاذب أو تنافر، ولكن عندما تقل المسافة بين الذرتين يبدأ بينهما شيء من التجاذب إلى أن تصل الطاقة إلى أدنى قيمة لها عندما تصل المسافة بين الذرتين إلى ٠,٠٧٤ نانومتر، وعندها يكون جزيء الهدروجين في أعلى حالات الاستقرار والثبات.



شكل (٤ - ٢)

ويتبقى لنا أن نسأل: ما هي أسباب وجود هذه النهاية الصغرى للطاقة عند اقتراب الذرتين إلى هذه المسافة (٠,٠٧٤ نانومتر)؟! وللإجابة على هذا السؤال يجب أن نأخذ في الاعتبار العاملين التاليين.

١ - عند اقتراب ذرتي الهدروجين من بعضهما البعض فإن إلكترون إحداهما سوف ينجذب إلى نواة الذرة الأخرى، ويترتب على ذلك نقصان واضح في الطاقة الإلكتروستاتيكية مما يؤدي إلى ثبات واستقرار النظام، رغم أن طاقة الحركة ستزداد نتيجة لسرعة دوران الإلكترون، إلا أن هذه الزيادة تكون أقل بكثير من النقص في الطاقة الإلكتروستاتيكية، وعندما يزداد الاقتراب بين الذرتين فإن التنافر بين الجسيمات المتشابهة، أي بين الإلكترون والإلكترون، وبين البروتون والبروتون يبدأ في الزيادة، ويتضح من ذلك أن الطاقة تبدأ أولاً في النقصان عند بداية اقتراب الذرتين ثم تبدأ بعدها في الزيادة نتيجة لحدوث التنافر المذكور أعلاه، أي أن هذه العملية تمر بنهاية صغرى وهي قيمة طاقة ثبات الجزيء عندما تكون المسافة بين نواتي الذرتين هي ٠,٠٧٤ نانومتر.

٢ - بالنسبة لجزيء الهدروجين لا يمكن إغفال تأثير الإلكترونات على نواتي الذرتين، ويتضح ذلك عند تطبيق معادلة شرودنجر على جزيء الهدروجين آخذين في الاعتبار أنه يمكن لكل إلكترون أن يدور في فلك بروتون الذرة الأخرى المكونة للجزيء، وبالتالي يحدث تداخل بين أوربتالات الذرتين، وقد وجد أن ذلك يحدث طبقًا لمعادلة شرودنجر عند نفس المسافة المشار إليها في شكل (٤ - ٢).

وقد أمكن تطبيق هذه الحسابات نفسها على جزيئات أكبر من جزيء الهدروجين، مع استخدام بعض الطرق التقريبية العددية بسبب صعوبة حل معادلة شرودنجر في مثل هذه الحالات.

مركبات لويس وقاعدة الثمانيات "The Octet Rule"

كانت فكرة الرابطة التساهمية من اقتراح عالم الكيمياء الفيزيائية الأمريكي «لويس» "G.N. Lewis" عام (١٩١٦)، فقد بين أن الترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة هو سبب ثباتها واستقرارها وعدم ميلها للتفاعل.

وقد اقترح «لويس» أن ذرات العناصر الأخرى يمكن أن تحصل على تركيب مشابه للترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة وذلك بمشاركة الإلكترونات بين ذراتها، ومثال ذلك جزيء الهدروجين..

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow (H{:}H)$$

ويمكن اعتبار أن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التساهمية يشغل أوربتال (1s) لكل ذرة من ذرات الهدروجين المكونة للجزيء، وبذلك تكون كل ذرة منهما لها ترتيب إلكتروني مماثل لترتيب أقرب الغازات الخاملة لها وهو الهليوم ($1s^2$).

وقد تم تطبيق هذه الفكرة على جزيئات بسيطة أخرى لبعض اللافلزات مثل جزيء الفلور (F_2) حيث إن الترتيب الإلكتروني لذرة الفلور هو $1s^2 2s^2 2p^5$، أي أن بها سبعة إلكترونات في مستوى الطاقة الرئيسي الخارجي (n=2) وهي الإلكترونات التي تسمى بإلكترونات التكافؤ، ويمكن تمثيل الإلكترونات الخارجية لذرة الفلور على هيئة نقط حول رمز العنصر، وعند اتحاد ذرتي فلور لتكوين جزيء الفلور نحصل على ما يلي:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot \;+\; \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

ويتضح بذلك أن كل ذرة فلور قد أصبحت محاطة بثمانية إلكترونات نتيجة للمشاركة بينهما؛ وبذلك أصبح ترتيبها الإلكتروني في جزيء الفلور ($1s^2 2s^2 2p^6$)وهو ترتيب مشابه للترتيب الإلكتروني للغاز الخامل النيون (Ne)، ويعد ذلك تفسيرًا جيدًا لثبات جزيء الفلور الثنائي (F_2) بدلاً من جزيئات أخرى مثل (F_3) أو (F_4)، ويسمى الشكل السابق لجزيء الفلور باسم «تركيب لويس» $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$.

ويتضح من ذلك أنه عند كتابة مركبات لويس يكتفى باستخدام الإلكترونات الخارجية للذرات المشاركة في تكوين الرابطة، وهي تمثل رقم المجموعة في الجدول الدوري التي توجد بها كل ذرة، ويوضح جدول (٤ - ١) مركبات لويس لبعض ذرات عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري.

ويلاحظ في مركبات لويس أن الخط الواصل بين ذرتين يعني الرابطة التساهمية، على حين تمثل أزواج الإلكترونات غير المشاركة بنقط فقط، ومثال ذلك الروابط بين الهدروجين وكل من ذرات الكربون والنتروجين والأكسجين والفلور.

CH_4	NH_3	H_2O	HF
H–C(–H)(–H)–H	H–$\ddot{N}$(–H)–H	H–$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$–H	H–$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}$:

ومن الملاحظ أنه في كل هذه الحالات تحاط الذرة المركزية بثمانية إلكترونات، ويمكن للذرات المترابطة أن تشترك فيما بينها بأكثر من زوج من الإلكترونات كما في

جدول (٤ - ١)

مركبات لويس لبعض الذرات

رقم المجموعة	الترتيب الإلكتروني الخارجي	عدد إلكترونات التكافؤ	تركيب لويس
١	ns^1	١	H•
٢	ns^2	٢	•Be•
٣	ns^2np^1	٣	•Ḃ•
٤	ns^2np^2	٤	•Ċ• (with dot below)
٥	ns^2np^3	٥	•N̈• (with dot below)
٦	ns^2np^4	٦	•Ö: (with pair below)
٧	ns^2np^5	٧	:F̈• (with pair below)
٨	ns^2np^6	٨	:N̈e: (with pair below)

حالة الرابطة الثنائية التي تشترك فيها ذرتان بزوجين من الإلكترونات، أو الرابطة الثلاثية التي تشترك فيـها ذرتان بثلاثة أزواج من الإلكترونات، ومثال ذلك الإيثـلين والأسيتلين على الترتيب.

$$H-C\equiv C-H \qquad \qquad H_2C=CH_2$$

C_2H_2 أسيتلين C_2H_4 إيثيلين

ومن أكـثر الـذرات التي ترتـبط فيـما بـينهـا بروابط مـتعـددة هي ذرات الكـربون والأكسجين والـنتروجين والكبريت، ويمكـن كتابة تركيب لويس لبـعض الأيونات مثل أيون الهدروكسيد (OH^-) أو أيون الأمونيوم (NH_4^+) كما يلي:

$$\left[\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H- & N & -H \\ & | & \\ & H & \end{array}\right]^+ \qquad [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H]^-$$

وفي كلتا هاتين الحالتين نجد أن ذرة الهدروجين ترتبط بذرة اللافلز (O أو N) برابطة تساهمية، ويوجد حول ذرة كل لا فلز ثمانية إلكترونات، وفي حالة أيون الهدروكسيد (OH^-) نجد أن عدد هذه الإلكترونات يزيد عن الترتيب الإلكتروني لذرة الأكسجين بإلكترون واحد، ولذلك يعبر عن ذلك بالإشارة السالبة، أما في حالة أيون الأمونيوم؛ فإننا نجد أن ذرة النتروجين محاطة بثمانية إلكترونات، في حين أنه كان لا بد أن يوجد تسعة إلكترونات (خمسة منها من ذرة النتروجين وأربعة منها من ذرات الهدروجين الأربعة)، ولذلك نضع على هذا الأيون إشارة موجبة (NH_4^+).

ويتضح من هذه الأمثلة أن الذرات المرتبطة بروابط تساهمية تميل إلى تكوين مركبات لها ترتيب إلكتروني مشابه للغازات الخاملة القريبة منها، وتعرف هذه القاعدة باسم قاعدة الثمانيات "Octet Rule"، ويستثنى من ذلك ذرة الهدروجين التي تكون ترتيبًا إلكترونيا في مركباتها شبيهًا بترتيب الهليوم، حيث يوجد بأوربتال (s) إلكترونين فقط، وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح كيفية كتابة تراكيب لويس:

مثال: ارسم تركيب لويس لكل من:

(i) أيون الهيبوكلوريت OCl^-.

(ii) الكحول المثيلي CH_3OH.

(iii) أيون السليكات SiO_4^{4-}.

الحل:

(i) يقع الأكسجين في المجموعة السادسة ∴ إلكترونات تكافؤه = ٦.

ويقع الكلور في المجموعة السابعة ∴ إلكترونات تكافؤه = ٧.

وبما أن الأيون يحمل شحنة سالبة فإن عدد الإلكترونات الموجودة به يزيد على حاصل جمع إلكترونات التكافؤ، أي = ٦ + ٧ + ١ = ١٤ إلكترونًا، وبما أن الرابطة التساهمية بها إلكترونين فقط إذًا

[:Ö - Cl:]⁻ هو تركيب لويس لأيون الهيبوكلوريت.

(ii) يحسب عدد إلكترونات التكافؤ في الكحول المثيلي على أساس أربعة إلكترونات للكربون، وستة إلكترونات للأكسجين، وإلكترون واحد من كل ذرة هدروجين، أي ٤ + ٦ + (٤×١)=١٤ إلكترونًا، ونظرًا لأن ذرات الهدروجين أحادية التكافؤ فهي دائمًا ما تكون في أطراف الجزيء وبذلك يصبح تركيب لويس للكحول المثيلي كما يلي:

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\ddot{O}-H$$

أي أن ذرة الأكسجين بها زوجان غير مشاركين.

(iii) في حالة أيون السليكات (SiO_4^{4-}) فإن عدد إلكترونات التكافؤ يساوي ٤+(٦×٤)+٤=٣٢ إلكترونًا، وفي هذه الحالة يكون السليكون هو الذرة المركزية ومحاطة بثمانية إلكترونات تكافؤية وبذلك يتبقى لنا ٢٤ إلكترونًا توزع على ذرات الأكسجين بواقع ستة إلكترونات لكل ذرة كما يلي:

$$\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & \\ & | & \\ :\ddot{O}- & Si & -\ddot{O}: \\ & | & \\ & :\ddot{O}: & \end{array}\right]^{4-}$$

مثال: ارسم مركبات لويس لما يلي:

أ - SO_2 ب - H_2CO ج - N_2

الحل: أ - بالنسبة لمركب SO_2 فإن الذرات الثلاثة المكونة للجزيء تقع في المجموعة السادسة ∴ عدد إلكترونات التكافؤ = ٣ × ٦ = ١٨ إلكترونًا، وتكون ذرة الكبريت هي الذرة المركزية، وعند توزيع ٦ إلكترونات لكل ذرة أكسجين وأربعة إلكترونات لرابطتين تساهميتين بين الكبريت والأكسجين يصبح الهيكل العام للمركب كما يلي:

$$:\ddot{O}-\ddot{S}-\ddot{O}:$$

ولكن هذا الترتيب يترك ذرة الكبريت محاطة بستة إلكترونات فقط، وطبقًا لقاعدة الثمانيات فإن إلكترونين من الإلكترونات غير المشاركة الموجودة على إحدى ذرات الأكسجين ينتقلان لتكوين رابطة ثنائية مع الكبريت ويصبح تركيب لويس كما يلي:

$$\ddot{O}=\ddot{S}-\ddot{O}:$$

ب - عدد إلكترونات التكافؤ الإجمالي = ٤ + ٦ + ٢ = ١٢ إلكترونًا ويعطي ذلك الهيكل العام.

$$H_2C - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

وكما في المثال السابق ترى أن ذرة الكربون محاطة بستة إلكترونات فقط (من ثلاث روابط تساهمية)، ولذلك يصبح تركيب لويس للفورمالدهيد كما يلي:

$$H_2C = \ddot{O}:$$

ج - في حالة جزيء النتروجين (N_2) فإن عدد إلكترونات التكافؤ يساوي ٢×٥ = ١٠ إلكترونات، وعند كتابة الهيكل العام للجزيء كما يلي N - N نجد أنه يتبقى من إلكترونات التكافؤ ١٠ - ٢ = ٨ إلكترونات يمكن توزيعها على ذرتي النتروجين كما يلي:

$$:\ddot{N} - \ddot{N}:$$

ولكن هذا يخالف قاعدة الثمانيات ولذلك لا بد أن ذرتي النتروجين تشتركان في ستة إلكترونات عن طريق ثلاث روابط تساهمية كما يلي:

$$:N \equiv N:$$

الحيود عن قاعدة الثمانيات:

هناك بعض الأمثلة التي تحيد أو تشذ عن قاعدة الثمانيات من بينها بعض المركبات التي يكون فيها عدد إلكترونات التكافؤ فرديا مثل أكسيد النتريك (NO) وثاني أكسيد النتروجين (NO_2). وفي حالة (NO) يكون عدد إلكترونات التكافؤ (٦ + ٥ = ١١)، وبذلك يصعب كتابة تركيب لويس لهذا المركب مع تحقيق قاعدة الثمانيات للذرات المشاركة في تكوينه، ولذلك يوجد هذا المركب على هيئة هجين "Hybrid" بين صورتين في حالة رنين إلكتروني معًا "Resonance" وهما:

$$\cdot\ddot{N} = \ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{N} = \ddot{O}\cdot$$

وينطبق نفس الشيء على مركب (NO_2)؛ لأن عدد إلكترونات التكافؤ به يساوي [٥+(٦×٢)] = ١٧ إلكترونًا؛ ولذلك فهو يوجد أيضًا على هيئة هجين بين عدة صور أهمها:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} - \dot{N} = \underset{\cdot\cdot}{O}:$$

وهناك أمثلة أخرى لا تتحـقق فيها قاعدة الثمانيات مـثل فلوريد البريليوم (BeF_2)، وفلوريد البورون (BF_3) وتكتب تراكيب لويس لها كما يلي:

F - Be - F ،

F B F
F

ويلاحظ أن الذرة المركزية فيهما بها عدد من إلكترونات التكافؤ أقل من ثمانية.

وهناك أمثلة أخرى يحيط بـالذرة المركزية فيها عدد أكبر من ثمانـية إلكترونات كما في حالة خامس كلوريد الفوسفور (PCl_5)، وسادس فلوريد الكبريت (SF_6) وتركيب لويس لكل منها كما يلي:

Cl P Cl
Cl Cl Cl

F
F S F
F F F

خواص الروابط التساهمية:-

هناكِ ثلاثـة خواص تعد من أهـم خواص الروابط التـساهميـة هي: قطبيـة الرابطة "Bond Polarity"، وطول الرابطة، وطاقة الـرابطة أو قوتها "Bond Strength"، وتمثل قطبية الرابطة كيفية توزيع إلكتـرونات الرابطة بين الذرتين المرتبطتين، على حين يمثل طول الرابطة المسافة التي تفصل هاتين الـذرتين، أما قوة الرابطة فهي تعد مقياسًا للطاقة اللازمة لكسر هذه الرابطة.

قطبية الرابطة:

توصف الرابطة بأنها غيـر قطبية عندما تكون هذه الرابطة بين ذرتين متـشابهتين كما في حـالـة جـزيئـات H_2، F_2، Cl_2؛ لأن الذرات المـتشابـهة تتسـاوى في ميلـها للإلكترونات أي للشحنات السالبة. أماعندما تكون الرابطة بين ذرتين مختلفتين كما في حالـة جزيء HF فإن توزيع إلكترونات الرابطة يخـتلف في هذه الحالة عن الحالات السابقة، فتنجذب إلكترونات الرابطة قلـيلاً نحو ذرة الفلور وبعيدًا عن ذرة الهدروجين، أي أن كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور تكون أكبر منها حول ذرة الهدروجين، وتعرف الروابط التي لا تتوزع فيها السحابة الإلـكترونية بانتظام حول الذرتين المكونتين للرابطة باسم الروابط القطبية.

ونظرًا لاختلاف الذرات غير المتشابهة في ميلها للإلكترونات؛ فإن الروابط التساهمية بين هذه الذرات غير المتشابهة تكون دائمًا روابط قطبية، وعادة ما تحمل الذرة ذات الميل الأكبر للإلكترونات شحنة جزئية سالبة مثل ذرة الفلور في جزيء HF، على حين تحمل الذرة التي يكون ميلها للإلكترونات أقل، مثل ذرة الهدروجين، شحنة جزئية موجبة، ويمكن كتابة جزيء HF كما يلي:

$$H^{\delta+} \longrightarrow F^{\delta-}$$

وتعتمد قطبية الرابطة على الفرق في السالبية الكهربائية للذرتين المكونتين للرابطة.

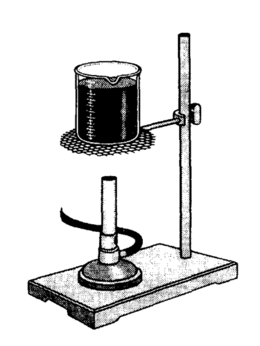
السالبية الكهربائية "Electronegativity":

السالبية الكهربائية هي عبارة عن ميل الذرة لاجتذاب الإلكترونات، وهي خاصية طبيعية في بعض العناصر، وتزداد السالبية الكهربائية للعناصر في الجدول الدوري كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، كما أنها تقل كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة. ويمكن حساب قيم السالبية الكهربائية بعدة طرق؛ وإحدي هذه الطرق هي طاقة الرابطة، وعادة ما يعطي كل عنصر رقمًا يتراوح بين ٤ لأعلى سالبية كهربائية كما في الفلور، وبين ٠,٧ لأقل سالبية كهربائية كما في السيزيوم.

وتعتمد قطبية الرابطة كما سبق ذكره، على الفرق في السالبية الكهربائية للذرتين المكونتين للرابطة، وكلما كان هذا الفرق كبيرًا زادت نسبة القطبية في الرابطة التساهمية، ومثال ذلك أنه يمكن حساب نسبة القطبية في الرابطة التساهمية لكل من (H-F)، (C-H) بحساب الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المكونة للرابطة وهي كما يلي:

C= ٢,٥، H= ٢,١، F= ٤، وبذلك يكون الفرق في السالبية الكهربائية للرابطة (C-H) هو ٢,٥ - ٢,١ = ٠,٤، في حين أنه يساوي ٤ - ٢,١ = ١,٩ بالنسبة للرابطة (H - F)، وبذلك تكون قطبية الرابطة (C - H) أقل من قطبية الرابطة (H - F).

ويلاحظ أنه في حالة الرابطة التساهمية غير القطبية تشترك الذرتان المكونتان للرابطة بالتساوي في إلكتروناتها، أما في حالة الرابطة الأيونية فإن الإلكترونات تنتقل تمامًا من ذرة إلى أخرى، وبذلك يمكن القول بأن الرابطة التساهمية القطبية تعتبر وسطًا بين هاتين الحالتين وأن بها نسبة من الخواص الأيونية، ولهذا تحمل الذرات المكونة لها شحنات جزئية سالبة وشحنات جزئية موجبة ويرمز لها بالرمز δ^-، δ^+.



الباب الخامس

التركيب الجزيئي

Molecular Structure

بينا فيما سبق كيفية رسم مركبات لويس التي توزع فيها إلكترونات التكافؤ على هيئة ثمانيات حول كل ذرة من الذرات في الجزيء، ولكن تبقى لدينا عدة تساؤلات؛ أهمها:

١ - ما هو شكل الجزيء؟ بمعنى أين تقع الذرات في الفراغ بالنسبة لبعضها البعض؟ وتتطلب الإجابة على هذا السؤال معرفة الزوايا التي تفصل بين الذرات الجانبية والذرة المركزية في مركب لويس لتحديد الاتجاهات التي تشغلها هذه الذرات.

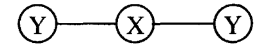
٢ - ما هي الطريقة التي تتوزع بها إلكترونات التكافؤ على الأوربتالات المختلفة؟ وما هي أشكال هذه الأوربتالات؟ وما هو الترتيب الذي اتبع في ملئها بهذه الإلكترونات؟ وللإجابة على هذا السؤال يلزم اتباع واحد من أسلوبين اثنين؛ يعرف أحدهما باسم «نموذج رابطة التكافؤ» "Valence Bond Model"، ويعرف الآخر باسم «نموذج الأوربتال الجزيئي» "Molecular Orbital Model".

الشكل الهندسي للجزيئات "Molecular Geometry"

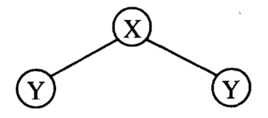
يمكن تحديد الشكل الهندسي لجزيء ثنائي الذرة مثل (Cl_2) أو (HCl) بخط مستقيم يربط بين الذرتين كما يلي:

H — Cl ، Cl — Cl

ولكن الأمر يصبح أكثر تعقيدًا عند التعامل مع جزيئات بها أكثر من ذرتين؛ لأنه يصبح عندئذ من الضروري أن نحدد الزوايا التي تفصل هذه الذرات ويطلق عليها اسم «زاوية الرابطة» "Bond Angle"، وإذا أخذنا مثالاً لذلك جزيئًا من النوع (XY_2) حيث تمثل (X) الذرية المركزية؛ نجد أنه قد يمكن تمثيل هذا الجزيء بخط مستقيم يربط بين الذرات الثلاثة تكون فيه زاوية الرابطة (١٨٠ْ) كما يلي:



أو يمكن تمثيله بترتيب غير خطي تكون فيه زاوية الرابطة أقل من (١٨٠ْ) كما في الشكل التالي:



ويمكن التعرف على الشكل الهندسي لجزيئات مادة ما في حالتها الغازية بقياس طيف امتصاصها خاصة في الأشعة تحت الحمراء أو في منطقة الميكروويف، ويظهر طيف الامتصاص في هاتين المنطقتين نتيجة اهتزاز الجزيء أو دورانه الحر وهو في حالته الغازية. كذلك يمكن قياس كل من طول الرابطة وزاويتها من خلال نفس هذه القياسات الطيفية.

وهناك طريقة أخرى يمكن استخدامها في تعيين الشكل الهندسي للجزيء، وهو في حالته الغازية، وهي تعرف باسم "Electron Diffraction" (التشتت أو الانكسار الإلكتروني)، ويتم فيها إطلاق شعاع من الإلكترونات ذات الطاقة العالية

التي تصل إلـى نحو مليون كـيلوجول لكل مـول، خلال الغـاز المـراد تعييـــن شكـل جـزيئه الهندسي؛ فيحدث تشتت لشعاع الإلكـترونات، ومنه يمكن ببعض الحســابات تعيين شكـــل جـزيء هذا الغاز، ويمكن أيضًا استخدام طريقة أخرى تعرف باسم تشتت أشعة إكس "X-ray Diffraction" وتستخدم فيها عينات صلبة من المادة.

وبالرغم من إمكان اسـتخدام هذه الطرق المعـملية لتعرف الشكل الـهندسي لجزيء ما، إلا أننا في كثيـر من الحالات يمكن التنبؤ بذلك بطريقة نظريـة تعرف باسم «التنافر بين أزواج إلكـترونات التكـافؤ» "Valenec Shell Electron - pair Repulsion" [VSEPR]، وهي الطـريقة التـي اقترحـها الـعالمـان «سيدجـويك» "Sidgwick"، و«بـاول» "Powell" عام (١٩٤٠)، ومقتضاها أن السـحابة الإلكترونية لأي زوج من الإلكترونات المكونة لرابطة تتنافر مع السحابة الإلكترونية للرابطة الأخرى، وتحاول أن تأخذ موقعًا بعيدًا عنها في الفراغ.

وسنحاول فيما يلي تطبيق هذا النموذج (VSEPR Model) على بعض الجزيئات البسيطة وبـعض الأيونات متعددة الذرات التي تصـل فيها أعداد الإلكترونات الـمحيطة بالذرة المركزية إلى ستة أزواج.

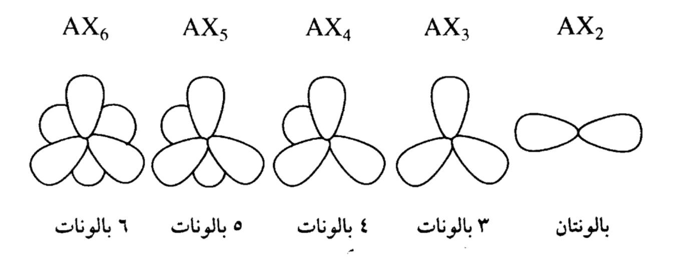
الأشكال الهندسية لجزيئات بها ٢ - ٦ أزواج من الإلكترونات

إذا رمزنا للذرة المركزيـة في جزيء ما بالرمز (A)، وكانت تحـيط بها من ٢ - ٦ أزواج من الإلكتـرونات التي تكـون روابط تساهمـية مع ذرات أخرى يـرمز لها بـالرمز (X)؛ فإن هذه الجزيئات تصبح:

$$AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 \text{ and } AX_6.$$

مع الأخذ في الاعـتبار أن هذه الجزيئـات لا توجد بها أزواج من الإلكتـرونات غير المشاركة.

وإذا تصورنـا أن الحيز الذي تشـغله أزواج الإلكتـرونات في الفراغ، أي الســحابات الإلكـترونية الـممثـلة لها تشـبه البـالونات؛ فإن هـذه البالونـات سوف تحيـط بالذرة المركزيـــة بالشكل التالي، مع مـلاحظة أن كلاً منها يـحاول الابتعاد عـن الأخرى ما أمكن ذلك.

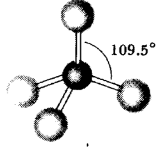


وتمثل هـذه الأشكال التي تحيط بهـا بالونتان أو ٣ بالونات (أي زوجـان إلى ثلاثة أزواج من الإلكترونات بعض المركبات التي لا يكتمـل فيها عدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزيـة إلى ثمانية إلكترونات مـثل جزيئات (BeF_2)، و(BF_3) التـي سـبق ذكرها عند الكتابة عن مركبات لويس.

F - Be - F
١٨٠°

F — B — F
|
F
١٢٠°

ويلاحــظ أنه في حالة مركب (BF_2) تكون أزواج الإلكترونات بعيدة عن بعض إلى أقصى حـد، وبذلك تصبـح الزاوية بينهـا ١٨٠°، أي أن الجزيء يصـبح جزيئًا خـطيا "Linear"، أما بالـنسبة لـمركب (BF_3) فإن الأزواج الإلكتـرونية الثالثــة التي تربط ذرات الفلور بذرة البورون يبتـعد بعضها عن بعض إلى أقصى حد وتـصبح الزاوية بينها ١٢٠°، وبذلك تشـغل ذرات الفلور أركان مـثلث متساوي الـساقين، ويصـبح الجزيء مـسطحًـا "Planar"، أي أن الذرات الأربعة المكـونة للمركب تقع جميـعًا في نفس المستوى.



هرم رباعي الأوجه
(AX_4)

وعندما تكون الذرة المركزية متحدة بأربع ذرات كما في (AX_4)؛ فإن أزواج الإلكتـرونات المكونة للروابط تبـتعد عن بعضها البعض بنفس الأسلوب، وتتجه نحو أركان هرم رباعي الأوجه "tetrahedron"، وتكون الزوايا التي تفصل هذه الروابط مـتساوية ١٠٩° ٢٨َ، ومـن أمثلة هذا التـرتيب الفـراغـي أيونـات (NH_4^+)، و(SO_4^{2-})، وعـــدد مــن المركبات العضوية مثل الميثان (CH_4).

أما بالنسبة للجزيئات الأخرى مثل (AX_5) و (AX_6)؛ فإنه يحدث امتداد لقاعدة الثمانيات كما في حالة PCl_5، وفي هذه الحالة تتجه الروابط إلى أركان مثلث ثنائي الهرم "Triangular Bipyramid" وهما عبارة عن هرمين ثلاثيا الأوجه يشتركان في نفس القاعدة، وتتوزع ثلاث ذرات من الكلور على أركان المثلث المتساوي الأضلاع ويفصل كل منها عن الأخرى زاوية مقدارها ١٢٠°، على حين تقع ذرتا الكلور المتبقيتين فوق ذرة الفوسفور وتحتها، وبذلك تصبح الزاوية بينهما ١٨٠°، وبين كل منهما وذرات الكلور الأخرى التي تقع في أركان المثلث ٩٠°.

90°
120°

مثلث ثنائي الأوجه

(AX_5)

وفي حالة مركب مثل SF_6؛ فإن الروابط بين الذرة المركزية وبقية الذرات (ذرات الفلور) تتجه إلى أركان هرم ثماني الأوجه، وفيه تكون أربع ذرات من الفلور على هيئة مربع يحيط بذرة الكبريت، في حين تقع ذرتا الفلور المتبقيتين واحدة أعلاها والأخرى أسفلها.

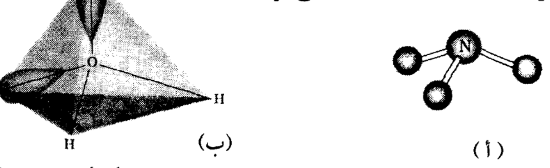
90°

هرم ثماني الأوجه

(AX_6)

تأثير أزواج الإلكترونات غير المشاركة على الأشكال الهندسية:

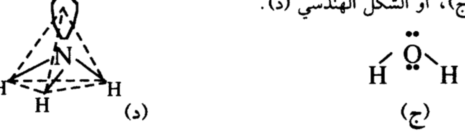
في بعض الحالات يتبقى زوج من الإلكترونات على الذرة المركزية لا يشارك في تكوين روابط، ولذلك يسمى بزوج غير مشارك من الإلكترونات "Unshared Electron Pair"، ويستطيع نموذج "VSEPR" أن يتنبأ بالأشكال الهندسية لهذه الجزيئات أو الأيونات، وقد وجد أن الأشكال الهندسية للجزيئات التي بها زوج غير مشارك من الإلكترونات تختلف عما هو متوقع عند تطبيق نموذج "VSEPR"، ومثال ذلك أن مركب لويس لجزيء النشادر يكتب على الوجه التالي (أ)، ويمكن رسمه هندسيا على النحو الموضح في (ب).



(ب) (أ)

ويتضح من (أ) أن ذرة النتروجين تشغل قمة هرم ثلاثي الزوايا، أي أنها تقع فوق مركز مثلث متساوي الأضلاع توجد في أركانه ذرات الهدروجين الثلاثة وعند مقارنة ما تم الحصول عليه تجريبيا نجد أن الزوايا التي تفصل بين الروابط أقل من قيمتها

المثاليــة ٢٨َ ١٠٩ْ، وأنها عــمليا في حالة جزيء النشادر (٣ زوايا فــردية وزوج غير مشــارك حول ذرة النتــروجين) لا تزيد قيــمتــها على ١٠٧ْ، وينطبق ذلك كــذلك على جزيء الماء الذي يوجد به زوجان من الإلكترونات غير المشاركة، ويمكن كتابته على هيئة مركب لويس (ج)، أو الشكل الهندسي (د).



ويختلف هذان الشكلان (ج)، (د) في أوضــاعهما الفــراغية، حيث الزاوية الفــعلية للرابطة في الماء ١٠٥ْ.

ويمكن تفسير ذلك على أساس انجذاب زوج الإلكترونات غير المشاركة إلى نواة الذرة التابع لهــا فقط على عكس زوج الإلكترونات المشــترك في رابطه فهو ينجــذب إلى كلتا النواتين التابعتين للذرتين المكونتين لهذه الرابطة. وعلى ذلك فإنه من المتوقع أن السحابة الإلكتــرونية للزوج غــير المشــارك تشغل حــجمًــا أكبــر من الحجم الذي يشــغله الزوج المشارك، ويترتب على ذلك نقصان زاوية الرابطة، وكلما زاد عدد الأزواج غير المشاركة زادت هذه الظاهرة وضوحًا، وهــذا ما شاهدناه عمليا في حــالة كل من الماء والنشادر، فزاوية الــرابطة في الماء (١٠٥ْ) أقل من زاوية الرابطة في النشــادر (١٠٧ْ)؛ لأن جزيء الماء به زوجــان غير مــشتــركين من الإلكترونات، وكــلاهما أصــغر من الزواية الــعادية (١٠٩ْ) عند عدم وجود أزواج غير مشاركة من الإلكترونات.

ويتضح مما سبق ضرورة تعيين تركيب لويس قبل التنبؤ بالشكل الهندسي للجزيء مع ملاحظة أن تركيب لويس لا يحدد لنا زوايا الروابط التساهمية الموجودة بالجزيء.

وعند تحديد الأشكال الهندسية للجزيئات التي تحــيط بذراتها المركزية عدة أزواج غير مشــاركة؛ يجب أن نأخذ في الاعــتبار أن الجــزيء قد يكون له أكثــر من شكل هندسي واحد، ومثال ذلك مركب XeF_4؛ فله شكلان هندسيان محتملان هما (أ)، (ب) كما يلي:

F F Xe F F — (ب)

F F Xe F F — (أ)

ويعد الشكل (أ) هو الشكل الصحيح لهذا المركب؛ لأن الزوجين غير المشاركين بعيدان عن بعضهما البعض، ويستطيع كل منهما بذلك أن يشغل حجمًا أكبرمما يمكن شغله في الشكل (ب)؛ لأن كلاً منهما قريب من الآخر.

الروابط المتعددة "Multiple Bonds"

سبق أن طبقنا نموذج [VSEPR] على الجزيئات أو الأيونات التي توجد بها روابط ثنائية أو ثلاثية، كما رسمنا لها تراكيب لويس، ولكننا لم نتعرض لأشكالها الهندسية، وتتكون الرابطة الثنائية من أربعة إلكترونات، كما تتكون الرابطة الثلاثية من ثلاثة أزواج مشاركة أو ستة إلكترونات. ويلاحظ أن أزواج الإلكترونات في الروابط المتعددة تشغل نفس المنطقة في الفراغ التي يشغلها الزوج المشارك في الرابطة الفردية، ويتضح من ذلك أن أزواج الإلكترونات المشاركة في الروابط المتعددة لا تغير الشكل الهندسي في شيء.

ومثال ذلك جزيء ثاني أكسيد الكربون ، وله تركيب لويس التالي:

$$:\ddot{O} = C = \ddot{O}:$$

ولا توجد أزواج إلكترونية غير مشاركة حول ذرة الكربون، وبذلك نعامل الروابط الثنائية كما لو كانت روابط فردية، وبذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء ثاني أكسيد الكربون شكلاً خطيا، وتكون زاوية الرابطة فيه ١٨٠° وهو يشبه بذلك جزيء (BF_2). ويتضح بذلك أن ما سبق تطبيقه على الروابط التساهمية الأحادية يطلق أيضًا على الحالات أو الجزيئات التي بها روابط متعددة.

قطبية الجزيئات "Polarity of molecules"

يوصف الجزيء بأنه جزيء قطبي إذا كانت نقطة ما فيه تحمل شحنة جزئية موجبة، وبه نقطة أخرى تحمل شحنة جزئية سالبة وتكون كل منهما مساوية للأخرى في القيمة. وعند استخدام مجال كهربائي نجد أن الجزيئات القطبية ترتب نفسها في هذا المجال بحيث يكون طرفها السالب متجهًا ناحية القطب الموجب، وطرفها الموجب متجهًا ناحية القطب السالب. أما الجزيئات غير القطبية فلا تتأثر بتاتًا بهذا المجال، وتستمر في حركتها العشوائية كما كانت تفعل قبل إمرار التيار الكهربائي.

ويتم تحديد درجة القطبية في الجزيء القطبي بقياس ما يسمى بعزم القطبية الثنائية "Dipole Moment" ويرمز له بالرمز (μ) (ميو) وهو يساوي حاصل ضرب الشحنة (Q) بين القطبين في المسافة بينهما (d)

$$\mu = Q.d$$

وتحدد الشحنة بالكولوم كما تحدد المسافة بالنانومتر (واحد نانومتر = ١٠-٩ متر)؛ فإذا كانت الشحنة Q= ١×١٠-٢٠ كولوم، وكانت المسافة بين القطبين d= ٠,١ نانومتر فإن:

μ= (١×١٠-٢٠)(١٠-١٠) = ١٠-٣٠ كولوم - سم

ويمكن قياس عزم القطبية الثنائية μ عمليا، ويوضح جدول (٥ - ١) بعض قيمتها لبعض المركبات والجزيئات.

جدول (٥ - ١)

الجزيء	μ 10^{-30}	الجزيء	μ 10^{-30}	الجزيء	μ 10^{-30}
H_2	صفر	$BeCl_2$	صفر	CH_2	صفر
F_2	صفر	CO_2	صفر	CH_3Cl	٦,٢٤
O_2	صفر	SO_2	٥,٤٢	CH_2Cl_2	٥,٤٠
HF	٦,٣٦	H_2O	٦,١٧	$CHCl_3$	٣,٢٤
HCl	٣,٤٣	H_2S	٣,١٢	CCl_4	صفر
HI	١,٤٧	BCl_3	صفر		
		NH_3	٤,٨٨		

ويمكن تحديد ما إذا كان أحد الجزيئات ثنائي الذرة جزيئًا قطبيا أو غير قطبي بطريقةمباشرة، وذلك بمجرد معرفة قطبية الرابطة بين الذرتين المكونتين للجزيء؛ فإذا كانت هاتان الذرتان متشابهتين كما في (H_2) أو (F_2) فإننا نقرر مباشرة أن الرابطة بينهما غير قطبية وأن الجزيء غير قطبي.

وعندما تكون الذرتان غير متشابهتين فإن الرابطة بينهما تصبح رابطة قطبية ويزاح إلكتروني الرابطة ناحية الذرة الأكثر سالبية، ومثال ذلك جزيء (HF) حيث تحمل ذرة الفلور شحنة جزئية سالبة (δ^-) وتحمل ذرة الهدروجين شحنة جزئية موجبة (δ^+) ويمكن كتابة الجزء كما يلي:

$$^{\delta+}H \longrightarrow F^{\delta-}$$

حيث يشير السهم إلى إزاحة إلكترونات الرابطة نحو ذرة الفلور، وبذلك يعد جزيء (HF) جزيئًا ثنائي القطبية (Dipole) ويبدو هذا واضحًا من الجدول السابق رقم(٥-١)

لأن (μ) لجـزيء (HF) تسـاوي ٦,٣٦×١٠^-٣٠ كولوم.سم وقد وجد مـن القياسات الطيفـية أن طول الرابطة بـين كل من (H) ,(F) تسـاوي ٠,٠٩١٨ نانومتـر، وبذلك يمكن حساب الشحنة الجزئية (Q) في جزيء (HF) كما يلي:

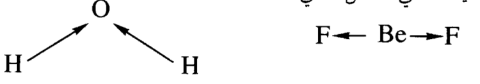
$$Q = \frac{\mu}{d} = \frac{\text{٦,٣٦} \times \text{١٠}^{-\text{٣٠}}\ \text{كولوم - سم}}{\text{٠,٠٩١٨} \times \text{١٠}^{-\text{٩}}\ \text{م}} = \text{٦,٩٣} \times \text{١٠}^{-\text{٢٠}}\ \text{كولوم}$$

وبما أن شـحنة الإلكتـرون تساوي ١,٦ × ١٠^-١٩ كولوم؛ فـإنه يتضح أن الشـحنة الجزئية على جزيء (HF) تعادل ٤٣ر٠ تقريبًا من شحنة الإلكترون الكاملة.

$$(\text{٦٩٣} \times \text{١٠}^{-\text{٢٠}}) / (\text{١,٦} \times \text{١٠}^{-\text{١٩}}) = \text{٠,٤٣}$$

ويعني هذا أن الرابطة في جزيء (HF) بها نحو ٠,٤٣ من الخاصية الأيونية.

وإذا انتقلنا إلى جزيئات تتكون من عـدد أكبر من الذرات (أكبر من ذرتين)؛ نجد أنه يصعب تحديد قطبية الجزيء، ولكن الشـكل الهندسي للجزيء الذي سبق ذكره يساعد كثيرًا فـي تحديد قطبية مثـل هذه الجزيئات، وإذا أخذنا مـثالاً لذلك جزيء ($BeFe_2$) فإننا نتوقع أن تزاح إلكترونات الرابـطة نحو ذرات الفلور، ولكن نظرًا لأن هذا الجزيء جزيئًا خطيا كما في الشكل التالي:



فإننا نجد أن هـذه الإزاحة تعمل في اتجاهين متـعاكسين؛ ولذلك يتلاشـى تأثيرهما وتكـون (μ) لهذا الجزيء مساوية للصفر ولا يتـأثر بالمجال الكهربائي، أما في حالة جزيء الماء؛ فإن ذرة الأكسجين أكثر سـالبية من ذرات الهدروجين، ونظرًا لأن جزيء الماء غير خطي تصبح ذرة الأكسجين مركزًا لـلشحنات السالبة، على حين تقع الشحنة الموجبـة في منتصف المسـافة بين ذرتي الهدروجيـن ولهذا يصبح جزيء المـاء جزيئًا قطبيًا يـتأثر بالتيار الكهـربائي ويتجه القطب السـالب فيه، وهو ذرة الأكسجـين، ناحية القطب الموجب للدائرة الكهربائية.

ويعد رابع كلـوريد الكربون (CCl_4) مثالاً آخر للجزيئات غـير القطبية رغم وجود أربع روابط قطبيـة في جزيئاته (C→Cl)، ولكن نظرًا لأن ذرات الكلور تـتوزع توزيعًا متناسقًا حول ذرة الكربون؛ فإن تأثير كل منـها يلاشي تأثير الآخر ويصبح الجزيء غير قطبي. وعند إحلال ذرة هدروجين في هذا الـجزيء محل إحدى ذرات الكلور ويتكون الكوروفـورم ($CHCl_3$) نجد أن توزيع ذرات الكلور حول ذرة الـكربون لم يعد توزيعًا متناسقًا ويصبح جزيء الكلورفورم بذلك جزيئًا قطبيًا.

الأوربتالات الذرية والتهجين "Atomic Orbitals and Hybridization"

أفادت مركبات لويس في التعرف على ترتيب الذرات في الجزيئات كما أنها ساعدت إلى حد كبير على التنبؤ بكل من الشكل الهندسي وقطبية الجزيئات، ولكنها لم تعطنا أي بيانات عن طاقة الإلكترونات في هذه الجزيئات ولا أي بيانات عن الأوربتالات التي تشغلها الإلكترونات في هذه الجزيئات.

وقد قام العالمان الأمريكيان «بولينج» و«سلاتر» "L. Pauling and J.C. Slater" عام (١٩٣٠)، بتقديم معالجة نظرية مطورة للرابطة التساهمية أطلق عليها اسم نموذج الأوربتالات الذرية، أو نموذج رابطة التكافؤ، وطبقًا لهذا النموذج فإن كل رابطة تساهمية تتكون من زوج من الإلكترونات ذات اللف المتعاكس (Spin) ويشغلان حيزاً واحداً سمي الأوربتال الذري.. ومثال ذلك ذرة الهدروجين فهي تكون رابطة تساهمية باستقبالها لإلكترون واحد من ذرة أخرى، وبذلك تستكمل الأوربتال الذري الخاص بها والمسمى (1s)، ويمكن توضيح ذلك بما يسمى رسم الأوربتال كما يلي:

ذرة الهدروجين المفردة ($\uparrow$)

ذرة الهدروجين في جزيء ثابت ($\uparrow\downarrow$)

وقد يأتي الإلكترون المشارك من ذرة هدروجين أخرى كما في جزيء الهدروجين (H_2)، أو من ذرة فلور كما في جزيء (HF)، أو من ذرة كربون كما في جزيء الميثان (CH_4).

ويمكن تطبيق هذا النموذج البسيط على ذرات أخرى، فذرة الفلور مثلاً تركيبها الإلكتروني كما يلي:

	1s	2s	2p		
ذرة الفلور المفردة	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow$)

وذرة الفلور التي اكتسبت إلكترونا من ذرة أخرى تستكمل أوربتال (2p) كما يلي:

1s	2s	2p		
($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)	($\uparrow\downarrow$)

ويتضح من ذلك أن الذرة التي تكون رابطة تساهمية لابد أن يكون لديها إلكترون غير مزدوج، فإذا كان بها إلكترون واحد فقط غير مزدوج مثل ذرة الهدروجين فهي لا تستطيع أن تكون إلا رابطة تساهمية واحدة، ويحدث ذلك أيضًا بالنسبة لذرة الفلور التي لا يوجد بها إلا إلكترون واحد غير مزدوج.

ويعني ذلك أنه في حالة عدم وجود إلكترون غير مزدوج في ذرة ما فإن هذه الذرة تفقد القدرة على التفاعل، ومثال ذلك الغازات الخاملة مثل (He) و(Ne) فمدارها الخارجي مستكمل تمامًا ولا توجد به إلكترونات غير مزدوجة، ولذلك فهي عناصر خاملة.

وعند تطبيق هذه النظرية على بعض العناصر الأخرى تصادفنا بعض الصعوبات؛ فمثلاً في حالة البريليوم (Be) وعدده الذري ٤، والبورون (B) وعدده الذري ٥، والكربون (C) وعدده الذري ٦ يمكن كتابة أوربتالات هذه الذرات كما يلي:

	1s	2s	2p		
(Be)	↑↓	↑↓	(-)	(-)	(-)
(B)	↑↓	↑↓	(↑)	(-)	(-)
(C)	↑↓	↑↓	(↑)	(↑)	(-)

ويلاحظ أن ذرة البريليوم لا توجد بها إلكترونات غير مزدوجة، في حين تحتوي ذرة البورون على إلكترون واحد غير مزدوج، وتحتوي ذرة الكربون على إلكترونين غير مزدوجين، وبالتطبيق المباشر لنظرية رابطة التكافؤ يمكن اعتبار ذرة البريليوم شبيهة بذرة الهليوم، أي لا يمكنها تكوين أية روابط تساهمية، كما يمكن اعتبار ذرة البورون قادرة على تكوين رابطة تساهمية واحدة فقط، واعتبار ذرة الكربون لها القدرة على تكوين رابطتين تساهميتين فقط.

وقد وجد بالتجربة العملية أن البريليوم ثنائي التكافؤ ويكون رابطتين تساهميتين كما في جزيء مركب فلوريد البريليوم (BeF_2)، وأن البورون له القدرة على تكوين ثلاث روابط كما في جزيء مركب ثلاثي فلوريد البورون (BF_3)، كما أن الكربون يكون أربع روابط تساهمية، ومثال ذلك مركب الميثان (CH_4).

ويتبين من ذلك أنه لا بد من إجراء بعض التعديلات على نظرية رابطة التكافؤ، وتكوين نوع من الأوربتالات الذرية يطلق عليها اسم «الأوربتالات المهجنة» "Hybrid Orbitals".

الأوربتالات المهجنة:

$$Sp, Sp^2, Sp^3, Sp^3d, Sp^3d^2$$

يمكن تفسير تكوين البريليوم لرابطتين تساهميتين على أساس أنه قبل التفاعل مباشرة يتم انتقال أحد إلكترونات أوربتال (2s) إلى أوربتال (2p) وذلك على النحو التالي:

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\underbrace{_\ _\ _}$ $\longrightarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\underbrace{\uparrow\ _\ _}$

1s 2s 2p 1s 2s 2p

ذرة البريليوم في حالتها الأساسية ذرة البريليوم في حالتها المثارة

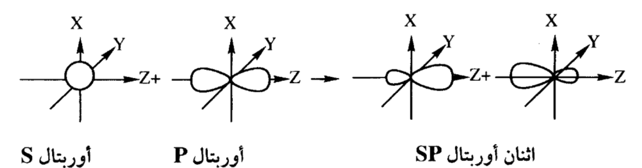
ويترتب علـى ذلك أن ذرة البريليوم المـثارة يصبح بهـا إلكترونان غير مـزدوجين، وتصبح لها القدرة على تكوين رابطتين تساهميتين كما في (BeF_2) نتيجة لازدواجهما مع إلكترونات الفلور.

$\uparrow\downarrow$ $\downarrow\uparrow$ $\underbrace{\uparrow\downarrow\ _\ _}$

1s 2s 2p

ذرة البريليوم عند تفاعلها

ويبدو لأول وهلة أن هذا النموذج الناتج من التهجين يحتوي على رابطتين مختلفتين تنتج إحداهما من أوربتال (2s) وتنتج الأخرى من أوربتال (2p) وتختلف صفات كل أوربتال منهمـا عن صفات الآخر، وقد تبين من الـقياسات العملية أن هاتـين الرابطتين متكافئتان تمامًا مما يدل على أنهما مـتكونتان من أوربتالين متشابهين تمامًا، ويدل ذلك على أنه في عملية التهـجين يتم مزج كل من أوربتال (s)، وأوربتال (p) معًا لـتكوين أوربتالـين متسـاويين تمامًـا يطلق على كـل منهما اسـم أوربتال (sp) الـمـهـجـن "Hybrid sp Orbital" ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:



أوربتال S أوربتال P اثنان أوربتال SP

ويمكن بنفـس هذا الأسلوب المزج بين إلكتـروني أوربتال (s) في ذرة الـبـورون وإلكترون أوربتال (p) لتكوين ثلاثة أوربتالات مهجنة من نوع (sp^2) وهي أوربتالات متكافئة أيضًا مما يجعلها قادرة على تكوين ثلاث روابط تساهمية.

	1s	2s	2p		
ذرة البورون في حالتها الأساسية	(↓↑)	(↓↑)	(↑)	( )	( )
ذرة البورون في حالتها المثارة	(↓↑)	(↑)	(↑)	(↑)	( )

٣ أوربتالات Sp^2

كما يمكن حدوث عـملية تهجين مماثلة في ذرة الكربـون بين إلكترون أوربتال (s) وإلكترونـي أوربتال (p) لتكوين أربعـة أوربتالات Sp^3 متكافئـة، وبذلك تصبح ذرة الكربون رباعية التكافؤ.

	Is	2s	2p		
ذرة الكربون في حالتها الأساسية	(↓↑)	(↓↑)	(↑)	(↑)	( )
ذرة الكربون في حالتها المثارة	(↓↑)	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)

٤ أوربتالات sp^3

ويلاحظ أن الأوربتال المهجـن له بعض صفات كل من (s)، و(p)، ومثـال ذلك أن أوربتالات (sp^3) في حالة ذرة الكربون بها نحو ٢٥ ٪ من صفات أوربتال (s) ونحو ٧٥٪ من صفات أوربتال (p).

ويمكن أن تتكون بنفس الأسلوب أربتالات مهجنة بين الأوربتالات الذرية (s)، و(p)، و(d) كما في جزيئات (PCl_5)، أو (SF_6) حيث تتكون في الحالة الأولى أوربتالات مهجنة (sp^3d) وفي الحالة الثانية أوربتالات مهجنة (sp^3d^2)، ويوضح جدول (٥-٢) بعض الأوربتالات المهجنة وأشكالها الهندسية وبعض المركبات الناتجة منها.

جدول (٥ - ٢)

عدد أزواج الإلكترونات	الأوربتال الذري	الأوربتال الهجين	الشكل الهندسي للجزيء	أمثلة
٢	s , p	sp	خطي	CO_2 , BeF_2
٣	s , 2p	sp^2	مثلث متساوي الأضلاع	SO_3 , BF_3
٤	s , 3p	sp^3	هرم رباعي الأوجه	NH_3 , CH_4
٥	s , 3p , d	sp^3d	هرم مزدوج ثلاثي القاعدة	SF_4 , PCl_5
٦	s , 3p , 2d	sp^3d^2	هرم ثماني الأوجه	ClF_6 , SF_6

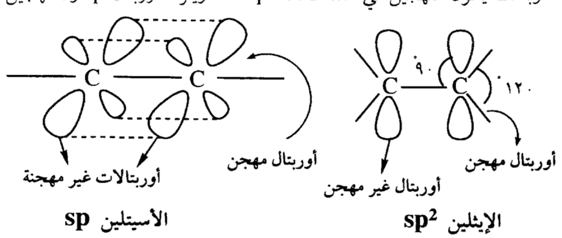
التهجين في جزيئات بها روابط متعددة

سبـق أن بينا أن وجـود روابط متـعددة في الـجزيء لا يؤثر فـي شكله الهـندسي، وتشمل الأوربتالات المهجنة ما يلي:

١ - جميع أزواج الإلكترونات غير المشاركة.

٢ - أزواج الإلكترونات المشاركة في روابط أحادية.

ويتضح من ذلك أن الإلكترونات الزائدة عن إلكترونات الرابطة الأحادية وهي عبارة عن زوج واحد في حالة الرابطة الثنائية، وزوجين من الإلكترونات في حالة الرابطة الثلاثية، لا مكان لها في الأوربتالات المهجنة، ومثال ذلك مركبا الإثيلين C_2H_4، والأسيتلين C_2H_2 فنجد في حالة الإيثيلين أن الروابط الأحاديث المهجنة تفصل كلاً منها عن الأخرى زاوية مقدارها ١٢٠° وتقع جميعًا في نفس المستوى، على حين تتعامد عليها الإلكترونات المكونة للرابطة الثنائية وتفصلها عن الأوربتالات المهجنة زاوية مقدارها ٩٠°، وبذلك يكون التهجين في هذه الحالة sp^2 فقط ويترك أوربتال p دون تهجين.



أما في حالة الاستيلين فيترك أوربتالين دون تهجين، وهما يكونان الرابطة الثلاثية، ولذلك نجد أن الزاوية بين الأوربتالات المهجنة تساوي ١٨٠° ويكون التهجين في الأسيتلين من نوع sp فقط.

مثال: صف عملية التهجين في كل من الجزيئات التالية:

أ - N_2 ب - NO_3^- ج - CO_2

الحل: أ - تركيب لويس لجزيء النتروجين هو :N≡N:

وبذلك يكون التهجين في زوج واحد من الإلكترونات المكونة للرابطة الثلاثية ويصبح الهجين sp.

ب - تركيب لويس لأيون النترات هو:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \| \\ :\ddot{O} - N - \ddot{O}: \end{array}\right]^-$$

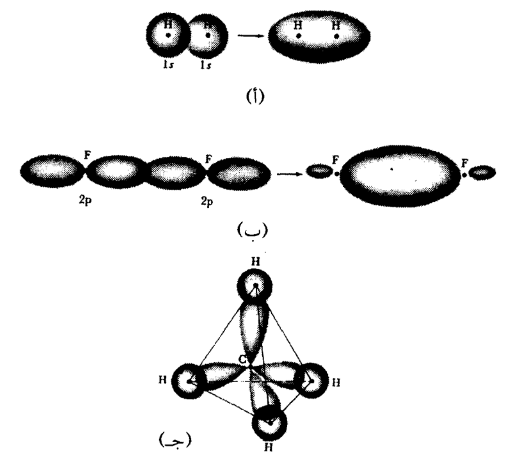
وبذلك يحتوي الجزيء على ثلاث روابط مهجنة هي الروابط القائمة بين ذرات الأكسجين الثلاثة وذرة النتروجين (الروابط الأحادية فقط)، ويكون التهجين في هذه الحالة sp^2.

ج - تركيب لويس لثاني أكسيد الكربون هو $:\ddot{O} = C = \ddot{O}:$

وبذلك يحتوي الجزيء على زوج واحد من الإلكترونات المهجنة في كل رابطة ثنائية، ويصبح التهجين من نوع sp فقط.

روابط سيجما وباي "Sigma & Pi Bonds"

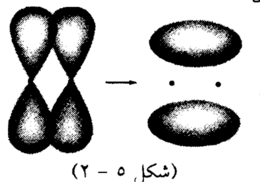
لاحظنا في حالة كل من الإثيلين والأسيتلين أن هناك زوجًا من الإلكترونات في الحالة الأولى، وزوجين من الإلكترونات في الحالة الثانية لا يدخلان في عملية التهجين، ولمعرفة حالة هذه الإلكترونات ووضعها في الروابط المتعددة يجب أن نأخذ في الاعتبار توزيع الأوربتالات في الفراغ، وأكثر أنواع أوربتالات الربط شيوعًا هو ما يسمى بأوربتال سيجما "Sigma Bonding Orbital" وهو الذي يكون الرابطة الأحادية المعروفة باسم «رابطة سيجما» ويرمز لها بالرمز (σ) وتتكون هذه الرابطة عند تداخل "overlap" رءوس زوج من الأوربتالات يحتوي كل منهما على إلكترون واحد. وتتكون رابطة سيجما عند تداخل اثنين من أوربتالات (s) كما في جزيء الهدروجين (شكل ٥ - ١ أ)، أو عند تداخل رءوس اثنين من أوربتالات (p) عند التقائهما على نفس المحور كما هو الحال في جزيء الفلور (شكل ٥ - ١ ب)، أو كما هو الحال في جزيء الميثان حيث يتداخل الأوربتال المهجن لذرة الكربون (sp^3) مع أوربتال (s) لذرة الهدروجين (شكل ٥ - ١ ج).



شكل (٥ ـ ١)

ويلاحظ أن الكثافة الإلكترونية في رابطة سيجما تكون مركزة في المنطقة الواقعة بين الذرتين.

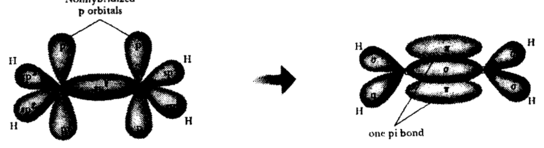
أما رابطة پـاي والتي يرمز لهـا بالرمز (π)؛ فهي تتـكون عندما يتـداخل اثنان من أوربتـالات (p) تداخلاً جانبيا ويتكون من هذا الـتداخل الجانبي رابطة من نوع جديد تعرف باسم رابطة پـاي وتكون الكثافة الإلكترونيـة فوق محور الرابطة وأسفلهـا (نتيجة لتداخل فـصي أوربتال p) على حين تكون هذه الكثافة الإلكترونـية متلاشية تمامًا على محور الرابطة كما في شكل (٥ - ٢).



(شكل ٥ - ٢)

التداخل الجانبي لفصي أوربتال p

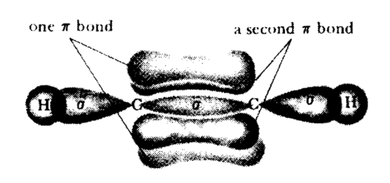
وعلى هذا الأساس يمكن أن نتصور جزيء الإيثـلين الذي يحدث به تهجين من نوع (sp_2) فقط تاركًا الإلكتـرون الرابع في أوربتال (p) غير مهجن، وبـذلك تكون جميع الروابط المهجنة في مستوى واحد ويفصل كلاً منهما عن الأخرى زاوية مقدارها ١٢٠ على حين يتعامـد عليها أوربتال (p) غير المهجن، وهـذا الأوربتال هو الذي يتداخل جانبـيا مع نظيره في ذرة الكـربون الثانية في الجـزيء مكونًا بذلك رابطة پاي كـما في شكل (٥ - ٣).



(شكل ٥ - ٣)

ويجب أن نأخذ في الاعتبار أننا عندمـا نقول أن جزيء الإيثلين به رابطة مزدوجة أن هذه الرابطة تتكون من رابطة سيجما واحدة ورابطة پاي واحدة.

وبتطبيق ذلك على جزيء الأسيتلين نجد أن به تهجينًا من نوع (sp) فقط، وبذلك يكون بجزيئـه أوربتالين (p) يكونان رابطتين مزدوجتيـن بالتداخل الجانبي، وينتج عن ذلك وجود رابطة ثلاثية بالجزيء تتكون من رابطة سـيجما واحدة ومن رابطتي پاي كما في شكل (٥ - ٤).



(شكل ٥ - ٤)

ويتضح من ذلك أن كل رابطة أحادية تعتبر رابطة سيجما، وأن كل رابطة تساهمية ثنائية تتكون من رابطة سيجما ورابطة پاي، وأن كل رابطة تساهمية ثلاثية تتكون من رابطة سيجما واحدة ومن رابطتي پاي.

مثال: اذكر عدد روابط سيجما وپاي في كل من الجزيئات التي تصفها تراكيب لويس التالية:

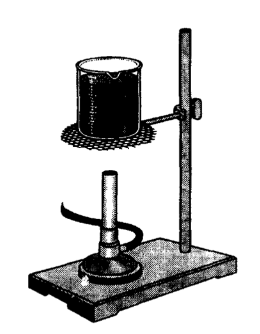
أ - $H-C\equiv C-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ ب - $:\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$

الحل:

أ - يوجد بهذا الجزيء C_2HCl ثلاث روابط سيجما ورابطتان من روابط پاي.

ب - يوجد في جزيء $ONCl$ رابطة پاي واحدة ورابطتان من روابط سيجما.





الباب السادس
الأوربتالات الجزيئية
"Molecular Orbitals"

استخدمنا فيما سبق «نظرية الرابطة التكافؤية» "Valence Bond Theory" لتوضيح الروابط بين ذرات الجزيئات، وقد نجحت هذه الطريقة - كيفيا على الأقل - في وصف ثبات الرابطة التساهمية على أساس تداخل الأوربتالات الذرية، وباستحداث ما سمي بالتهجين أمكن لنفس النظرية أن تعطي صورة واضحة عن التنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات عن طريق تنافر الأزواج الإلكترونية المكونة للروابط بين الذرات.

ومع ذلك فقد فشلت تراكيب لويس في حالة بعض الجزيئات مثل جزيء ثاني أكسيد الكبريت؛ إلاأن استحداث ظاهرة الرنين بين الأشكال المختلفة لهذا الجزيء قد ساعد على تفسير الخواص المعروفة لهذا الغاز، وأهم نقط ضعف نظرية رابطة التكافؤ تكمن في عدم قدرتها على التنبؤ بالخواص المغنطيسية لبعض الجزيئات؛ مثل جزيء غاز الأكسجين (O_2) أو جزيء البورون الثنائي(B_2) في حالته الغازية عند درجات الحرارة العالية. وقد وجد أن جزيء غاز الأكسجين له خواص بارامغنطيسية "Paramagnetic" على الرغم من أن نظرية رابطة التكافؤ تنص على أن جزيء هذا الغاز به أعداد زوجية من إلكترونات التكافؤ، وأنها جميعا مزدوجة، ولكن الخواص البارامغنطيسية لهذا الجزيء تدل على ضرورة احتوائه على إلكترونين غير مزدوجين "Unpaired".

ويبدو أن فشل نظرية رابطة التكافؤ ـ أو قاعدة الثمانيات كما يطلق عليها أحيانًا ـ يرجع إلى وجود نقص فيها؛ فهي تفترض أن الإلكترونات تشغل في الجزيئات نفس الأوربتالات الذرية الموجودة بالذرات المفردة، ومثال ذلك أنها تصف الروابط في جزيء الميثان بتداخل أوربتالات (1s) في ذرات الهدروجين مع أربعة أوربتالات مهجنة (sp^3) في ذرة الكربون، ومن الواضح أن في هذا الوصف تقريبا للحقيقة؛ لأن كل إلكترون ربط في الميثان يجب أن يكون في أوربتال مميز للجزيء عامة. ومن هنا وضعت نظرية الأوربتالات الجزيئية (MO) التي حاولت معاملة الروابط على أساس أوربتالات شاملة لكل الجزيء.

وتتلخص نظرية الأوربتالات الجزيئية في النقاط الأساسية الثلاثة التالية:

١ - تتحد الأوربتالات الذرية للذرات لتعطي مجموعة جديدة من الأوربتالات الجزيئية مميزة للجزيء عامة؛ بحيث يكون عدد الأوربتالات الجزيئية الناتج مساويًا لحاصل جمع الأوربتالات الذرية من الناحية العددية. ومثال ذلك أنه عند اتحاد ذرتي هدروجين لتكوين جزيء الهدروجين؛ فإنه ينتج اثنان من الأوربتالات الجزيئية، وبصفة عامة يجب أن تكون الأوربتالات الذرية الداخلة في تكوين الأوربتالات الجزيئية متقاربة في قيم طاقاتها، أي أننا نتوقع أن يتحد أوربتال (2s) لذرة الليثيوم مع أوربتال (2s) من ذرة ليثيوم أخرى، وليس مع أوربتال (1s)؛ نظرًا لأن أوربتال (1s) طاقته أقل بكثير من طاقة أوربتال (2s).

٢ - يتم ترتيب الأوربتالات الجزيئية ترتيبا تصاعديا طبقًا للزيادة في طاقاتها، ويمكن تحديد قيم طاقات هذه الأوربتالات بحل معادلة شرودنجر، ولكن للأسف لا يمكن حل هذه المعادل حلا تحليليا كاملاً إلا في حالة الجزيئات البسيطة جدا، أما في حالة الجزيئات الأخرى؛ فإن حل هذه المعادلة يكون حلا تقريبيا، ولهذا تستخدم عادة القيم المقاسة عمليا عن طريق الخواص الطيفية أو المغنطيسية لهذه الجزيئات.

٣ - يتم توزيع إلكترونات التكافؤ الموجودة في جزيء ما على الأوربتالات الجزيئية المتاحة على نفس النمط المستخدم في ملء الأوربتالات في الذرات باعتبار:

أ ـ الحد الأقصى لعدد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل الأوربتال الجزيئي هو اثنان.

ب ـ تذهب الإلكترونات إلى الأوربتال الجزيئي الأقل طاقة أولاً، ثم تذهب إلى الأوربتال الذي يليه في الطاقة. . . وهكذا.

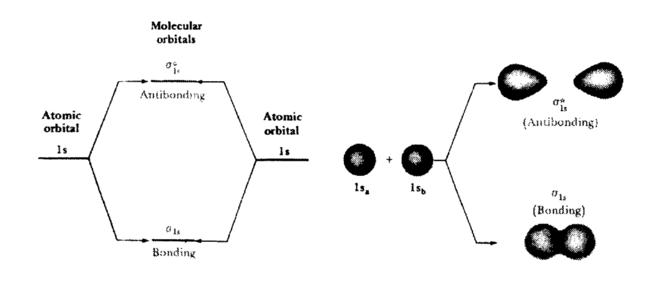
ج ـ تطبق قاعدة هوند؛ بمعنى أنه في حالة وجود اثنين من الأوربتالات الجزيئية متساويين في الطاقة ويوجد إلكترونان يراد توزيعهما؛ فإنه يفضل أن يشغل إلكترون واحد لكل أوربتال لكي يصبح كل منهما نصف فارغ (أو نصف ممتلئ).

تطبيق نظرية الأوربتالات الجزيئية على عناصر الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري

عناصر الدورة الأولى:

عند تطبيق نظرية الأوربتالات الجزيئية على الهدروجين والهليوم؛ أي عند اتحاد أوربتالات (1s)؛ نجد أن النظرية تتنبأ بأن اثنين من أوربتالات (1s) قد يتحدان ليكونا اثنين من الأوربتالات الجزيئية، أحدهما أقل في الطاقة من الأوربتالين الذريين الأصليين، ويمكن التعبير عن ذلك كما في شكل (٦ - ١).

ويعطي وضع الإلكترونات في الأوربتال الجزيئي نظامًا أكثر ثباتًا عنه في حالة الذرات المفردة المعزولة بعضها عن بعض، ولهذا يطلق على الأوربتال الجزيئي ذي الطاقة الأقل (السفلى في شكل ٦ - ١) اسم الأوربتال الترابطي "Bonding Orbital" على حين يطلق على الأوربتال الجزيئي ذى الطاقة الأكبر (العلوي في شكل ٦ - ١) اسم أوربتال لا ترابطي "Nonbonding Orbital" أو اسم أوربتال مضاد للارتباط "antibonding Orbital"، ويوضح شكل (٦ - ١ ب) أن الكثافة الإلكترونية بين الذرتين أكبر في حالة الأوربتال الترابطي عنها في حالة الأوربتال المضاد للارتباط،



(شكل ٦ - ١)

تكوين الأوربتال الجزيئي من أوربتالين ذريين (1s)

وهذا هو أحد أسباب ثبات الرابطة. ويتضح من ذلك أن فرصة وجود إلكترون بين نواتي الذرتين ضعيفة جدا في حالة الأوربتال الجزيئي المضاد للارتباط؛ لأن الكثافة الإلكترونية تكون أعلى ما يمكن عند طرفي الجزيء، أي أن نواتي الذرتين في الجزيء تكونان غير محجوبتين (less shielded) بالسحابة الإلكترونية.

وقد اصطلح إعطاء الأوربتال الجزيئي الارتباطي الرمز (σ) على حين يعطي الأوربتال المضاد للارتباط الرمز (σ^*)، أي أن وجود النجمة فوق رابطة سيجما يعني أن هذا الأوربتال لا يؤدي إلى تكوين رابطة. كذلك وضعت معادلة عامة يمكن عن طريقها حساب رتبة الرابطة "Bond order" وهي كما يلي:

رتبة الرابطة تساوي= $\frac{\text{أ - أب}}{٢}$

حيث (أ) هي عدد الإلكترونات في أوربتالات الترابط و(أب) هي عدد الإلكترونات في الأوربتالات المضادة للترابط. ومثال ذلك أن جزيء الهدروجين به إلكترونان (1s)أي أن أ = ٢، ولا يوجد شيء في الأوربتال المضاد للترابط؛ أي أن أب=صفر.

وبذلك تصبح رتبة الرابطة في جزيء الهدروجين $\frac{\text{٢-صفر}}{٢}$ =١؛ أي أن الجزيء به رابطة أحادية واحدة.

أما في حالة الهليوم؛ فإن جزيأه الثنائي (He_2) به أربعة إلكترونات؛ اثنان من كل ذرة، وبذلك سوف تملأ هذه الإلكترونات كلا من أوربتال الترابط والأوربتال المضاد للترابط.

∴ رتبة الرابطة في جزيء الهليوم = $\frac{٢-٢}{٢}$ = صفراً.

مما يعني أن احتمال وجود جزيء الهليوم يكاد يكون منعدمًا لعدم ثباته، ولعدم إمكانية تكوين رابطة بين ذرتي الهليوم.

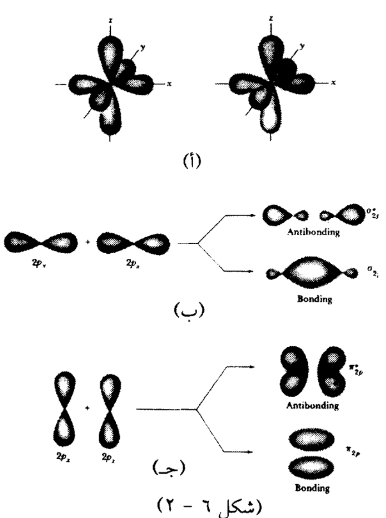
عناصر الدورة الثانية:

أما بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة لعناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري؛ فيحدث فيها اندماج بين أوربتالات (2s)، وأوربتالات (2p).

وتوجد بهذه الدورة ثلاثة غازات شائعة؛ وهي النتروجين (N_2)، والأكسجين (O_2)، والفلور (F_2)، كما أن بها ثلاثة عناصر أخرى هي الليثيوم (Li_2)، والبورون (B_2)، والكربون (C_2). أما العنصران المتبقيان في هذه الدورة وهما البريليوم (Be_2)، والنيون (Ne_2)؛ فإن جزيئاتهما ثنائية الذرات، إما أنها على درجة عالية من عدم الثبات، أو أنها لا وجود لها على الإطلاق.

وطبقًا لقواعد نظرية الأوربتالات الجـزيئية؛ فإن تداخل اثنين من الأوربتالات الذرية من نوع (2s) (واحد من كل ذرة) يعطي اثنين من الأوربتالات الجزيئية أحدهما أوربتال ترابط (σ_{2s}) والآخر أوربتال مضاد للترابط ($\sigma_{2s}*$).

كذلك إذا تداخل اثنان من أوربتالات (p) ولنفرض أنــه أوربتال ($2p_x$) من إحدى الذرات مع أوربــتال ($2p_x$) من الذرة الأخرى؛ فإن التداخل بينـهما سيؤدي إلى تكوين اثنين من أوربتالات سيجما، أحدهما يسمى (σ_{2p})، والثاني ($\sigma*_{2p}$) كما في شكل (٦-٢).



(شكل ٦ - ٢)

تداخل أوربتالات 2p الذرية لتكوين الأوربتالات الجزيئية

ويلاحظ أن التداخل بــين أوربتالي ($2p_x$) تم رأسًا برأس، أمـا إذا تداخل اثنان من أوربــتــالات ($2p_z$) وهما متوازيان؛ فــإن التداخل بينهما يكون تداخــلاً كما في شكل (٦-٢) وينتج منهــما أوربتالان جزئيان أحدهمـــا أوربتال ترابط (π_{2pz}) والآخــر مضــاد للترابط ($\pi*_{2pz}$)، ويحدث نفس الشيء عندما يتداخل أوربتالان من نوع ($2p_y$) بطريقة التداخل الجانبي "Leteral Overlaping" ويتكون منهما (π_{2py})، و($\sigma*_{2py}$).

ويمكن تلخيص الأوربتالات الجزيئية المــتاحة لإلكترونات التكافؤ في ذرات عناصر الدورة الثانية كما يلي:

واحد σ_{2s}، وواحد σ^*_{2s}

واحد σ_{2p}، وواحد σ^*_{2p}

اثنان π_{2p}، واثنان π^*_{2p}

وتكون طاقة كل منهما بالنسبة إلى الآخر كما هو موضح في جدول (٦-١) التالي:

(جدول ٦ - ١)

الأوربتال الذري	الأوربتال الجزيئي	الأوربتال الذري
2pz 2py 2px	σ^*_{2p} π^*_{2p} π^*_{2p} σ_{2p} π_{2p} π_{2p}	2pz 2py 2px
2s	σ^*_{2s} σ^*_{2s}	2s

وعند تطبيق هذه القواعد على عناصر الدورة الثانية؛ نحصل على الأوربتالات الجزيئية الموضحة في جدول (٦ - ٢)، وبجانبها بعض الخواص المتوقعة مثل عدد الإلكترونات غير المزدوجة، ورتبة الرابطة، وطاقة الرابطة وهو ما يمكن أن نتنبأ به من نظرية الأوربتال الجزيئية (MO).

جدول (٦ - ٢)

الخواص المشاهدة والمتوقعة للجزيئات ثنائية الذرة لعناصر الدورة الثانية

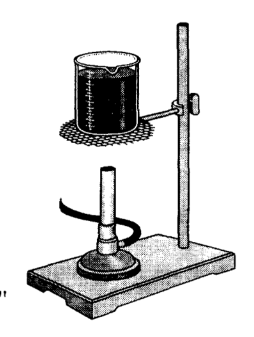
	امتلاء الأوربتالات							
	σ2s	σ2s*	π2p	π2p	π2p	π2p*	π2p*	π2p*
Li_2	↑↓	–	–	–	–	–	–	–
Be_2	↑↓	↑↓	–	–	–	–	–	–
B_2	↑↓	↑↓	↑	↑	–	–	–	–
C_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	–	–	–	–
N_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	–	–	–
O_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	–
F_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	–
Ne_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

	الخواص المتوقعة		الخواص المشاهدة	
	عدد الإلكترونات غير المزدوجة	رتبـــة الرابطــــة	عدد الإلكترونات غير المزدوجة	طاقة الرابطة KJ/mol
Li_2	0	1	0	105
Be_2	0	0	0	unstable
B_2	2	1	2	289
C_2	0	2	0	628
N_2	0	3	0	941
O_2	2	2	2	494
F_2	0	1	0	153
Ne_2	0	0	0	لاتوجد

ويتضح من الجدول السابق التوافق الجيد بين ما تنبأت به نظرية (MO)، ومـا هو مشاهد تجريبيا، خاصة بالنسبة لعـدد الإلكترونات غير المزدوجة، وكذلك رتبة الرابطة وطاقتها، حيث نلاحظ أن الـرابطة الثنائية في كل من C_2 أو O_2 أقوى من الـرابطة الفردية كما في حالة كل من Li_2، B_2، F_2، كما أن الرابطة الثلاثية كما في حالة N_2 أقوى من هذه الحالات السابقة.

ومن الطبـيعي أنه يمـكن تطبيـق نظرية (MO) على الـجزيئـات متعـددة الذرات (الجزيئات التي تتكون من أكثر من ذرتين)، ولكن المجال هنا لا يسمح بدراستها.





الباب السابع
الأيونات المتراكبة والمركبات التناسقية
"Complex Ions and Coordination Compounds"

سبق ذكر بعض مركبات العناصر الانتقالية في بعض الأبواب السابقة، وبعض هذه المركبات بسيط نسبيًا مثل كبريتات النحاس $CuSO_4$، وكلوريد الكروم $CrCl_3$، أو نترات الحديديك $Fe(NO_3)_3$، وهي تعد مركبات أيونية يكون فيها العنصر الانتقالي موجودًا في صورة كاتيون بسيط مثل Cu^{2+}، Cr^{3+}، Fe^{3+}، وهي تشبه في ذلك المركبات الأيونية لعناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري.

وتكوّن بعض هذه العناصر الانتقالية مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات الأيونية الأكثر تعقيدًا مثل $[Cu(NH_3)_4]SO_4, [Cr(NH_3)_6]Cl_3, K_3[Fe(CN)_6]$، وهي تعرف باسم المركبات التناسقية، ويوجد فيها العنصر الانتقالي على هيئة أيون متراكب يوضع عادة بين قوسين مربعين [ ].

ومن المعروف أن المحلول المائي لأيونات النحاس Cu^{2+} له لون أزرق فاتح، ولكن هذا اللون يتحول إلى الأزرق الغامق عندما تضاف إليه كمية من محلول النشادر، ويعزى هذا التغير في لون المحلول إلى حدوث تفاعل بين أيون النحاس Cu^{2+} وبين أربعة جزيئات من النشادر لتكوين المتراكب التالي:

$$Cu^{2+} aq + 4NH_3 aq \longrightarrow Cu(NH_3)_4{}^{2+} aq$$

أزرق فاتح   أزرق غامق

ويمكن بيان التركيب الإلكتروني لهذا الأيون المتراكب بطريق النقاط الإلكترونية "electron - dot nolation" على الوجه التالي:

$$Cu^{2+} + 4 : NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

ويلاحظ أن ذرات النتروجين في جزيئات النشادر قد منحت كل منها زوج إلكتروناتها غير المشاركة، إلى أيون النحاس مكونة معه روابط تساهمية تناسقية "Coordinate Cvoalent Bonds" ولذلك يعرف هذا الأيون باسم الأيون المتراكب.

ويمكن تعريف الأيون المتراكب بأنه الأيون الذي تكون فيه ذرة عنصر ما مرتبطة بروابط تناسقية بجزيئات متعادلة أو بأيونات أخرى، أو بكليهما معًا، ومثال ذلك $[Zn(H_2O)_3(OH)]^{+1}$, $[Al(H_2O)_6]^{+3}$.

وعادة ما تكون العناصر التي لها قابلية كبيرة لتكوين هذه المتراكبات لها كاتيونات صغيرة الحجم وشحنتها اثنتان أو أكثر، وتقع أغلبها في السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية التي تبدأ بعنصر الكروم وتنتهي بعنصر الزنك، في حين أن العناصر غير الانتقالية مثل الألومنيوم Al، والقصدير Sn، والرصاص Pb لا تكوّن إلا عددًا محدودًا نسبيًا من هذه الأيونات المتراكبة.

وتسمى ذرة الـعنصر الفلزي في الأيون الـمتراكب باسم الذرة المـركزية "Central Atom"، على حين تسمى الجزيئات أو الأيونـات التي تكون روابط تناسقية مع الذرة المـركزيـة باسم الكـلابات "Ligands"، ويرمـز إلى عدد الروابط الـمتصلـة بالذرة المركزية بالعـدد التناسقي "Coordination Number"، ومثال ذلك أيـون النحاس الـمـتـراكـب $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ تكون فـيه الـذرة المركـزية هي ذرة النـحاس Cu، والكلابات هي جزيئات النشادر، وعدده الـتناسقي هو أربعة. ولا يوجد هذا الأيون في الحالة الصـلبة، وعادة ما يتصل بـأيونات سالبة مثل أيونـات الكلوريد؛ ليصبح تركـيبه $[Cu(NH_3)_4]\ Cl_2$ ويسمى في هذه الحالة باسم مركب تناسقي.

ويوضح الجـدول التالي (٧-١) بعض المـركبات التناسـقية لفلز الـبلاتين Pt(II)، والتي لها عدد تناسقي أربعة.

جدول (٧-١)

المركب التناسقي	الأيون المتراكب	شحنة الأيون	المركب الأيوني المماثل
1. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	+2	$CaCl_2$
2. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	$[Pt(NH_3)_3Cl]^{+}$	+1	KCl
3. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt(NH_3)_3Cl_2]$	0	-
4. $K[Pt(NH_3)Cl_3]$	$[Pt(NH_3)Cl_3]^{-}$	-1	KNO_3
5. $K_2[PtCl_4]$	$[PtCl_4]^{2-}$	-2	K_2SO_4

ويلاحظ في الجدول السابق ما يلي:

أولاً: أن المركبات ١، ٢ لها كاتيونات متراكبة شحنتها +٢، +١ على الترتيب وهي تشبه في ذلك المـركبات الأيونية البسيطة مثل كـلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، وكـلوريـد البوتاسيوم KCl، ويلاحظ أنه في كل من المركبين $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$، $CaCl_2$ توجد أيونات من الكلور لمـعادلة الشحنات الموجبة عـلى كل من الكاتيون $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ والكاتيون Ca^{+2}.

ثانيًا: المركبان ٤، ٥ يحتويان على أنيونات متراكبة شحنتها -١، -٢ على الترتيب، وفي الحالة الصلبة يوازن أيون البوتاسيوم الشحنة السالبة في مركب ٤، ويوازن أيونان من البوتاسيوم الشحنة السالبة في مركب ٥.

ثالثًا: يعد المركب رقم ٣ متعادلاً - أي شحنته تساوي الصفر ولا توجد به أيونات سالبة أو موجبة - ويمكن حساب عدد الشحنات التي يحملها الأيون المتراكب في أي مركب تناسقي بالجمع الجبري لرقم الأكسدة "Oxidation Number" للذرة المركزية، مع شحنات الجزيئات الكلابية.

وبتطبيق هذه القاعدة على المركبات المذكورة في جدول (٧ - ١) نجد أن الشحنة المتواجدة على كل من الأيونات المتراكبة في هذه المركبات التناسقية على النحو التالي:

المركب رقم ١ +٢+٤(صفر) = +٢

المركب رقم ٢ +٢+٣(صفر)+(-١) = +١

المركب رقم ٣ +٢+٢(صفر)+٢(-١)= صفر

المركب رقم ٤ +٢+١(صفر) +٣(-١)= -١

المركب رقم ٥ +٢+٤(-١)= -٢

مثال: احسب رقم الأكسدة للذرة المركزية في كل من الأيونات المتراكبة التالية:

أ - $Zn(H_2O)_3(OH)^+$. ب - $Pt(NH_3)Cl_3^-$.

ج - $Cr(CN)_5^{3-}$.

الحل: نحدد أولاً الكلابات وشحناتها، ثم نطبق القاعدة أن شحنة الأيون المتراكب هي حاصل جمع رقم أكسدة الذرة المركزية وشحنات الكلابات.

أ - في الأيون المتراكب $Zn(H_2O)_3(OH)^+$ يوجد ثلاثة جزيئات من الماء شحنة كل منهما تساوي الصفر، وبه كذلك أيون هدروكسيد واحد شحنته (-١)، والشحنة الكلية على الأيون هي (+١).

وإذا اعتبرنا (X) هي رقم أكسدة الزنك؛ فإننا نحصل على المعادلة التالية:

+١ = (X) + ٣ (صفر) + ١(-١)

∴ (X) = +٢

ب - في الأيون المتراكب $Pt(NH_3)Cl_3^-$ نجد ما يلي:

(١-)٣ + (صفر) + (X) = ١-

∴ (X) = ٢+

ج - في الأيون المتراكب $Cr(CN)_5^{3-}$:

(١-)٦ + (X) = ٣ -

∴ (X) = ٣+

الكلابات والكواشف المخلبية "Ligands and Chelating Agents"

الكلابة هي أي جـزء أو أيون لديه زوج من الإلكترونـات غير المشاركـة ويمكن أن يمنحهمـا لذرة عنصر ما، ومن هذا المنطلـق يمكن اعتبار الكلابات علـى أنها «قواعد لويس»، وأن الأيون الـموجب للعنصـر الذي يتلقى هـذا الزوج من الإلكترونات غـير المشاركة هو «حـمض لويس»، وعلى هذا الأساس فإن جزيئات مثـل جزيئات النشادر والماء، وأنيونات مثل أنيون الهدروكسيل أو أنيون الكلوريد يمكن أن تعمل كلابات.

$[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:]^-$ $[H - \ddot{\underset{..}{O}}:]^-$ $H_2\ddot{O}:$ $H_3N:$

وهناك بعض الكلابات التي بكل منها أكثر من زوج من الإلكترونات غير المشاركة، وبذلك تحتوي على أكثرمن موقع يعمل كقاعدة لويس، وتسمى الكلابات التي بها زوج واحد من الإلكترونات غيـر المشاركة ويمكن أن تمنحه للذرة المـركزية باسم الكلابات أحـادية العـطاء"Monodentate Ligands" كما تـسمى الكلابات التـي تشارك بزوجين مـن الإلكترونات غيـر المشاركة بـاسم الكلابات ثنائيـة العطاء "Bidentate Ligands"، ويـسـتـخـدم المـصطـلـح العـام الـكلابـات مـتـعـددة الـعطـاء "Polydentate ligands" لوصـف كل الكلابـات التي تشـارك بأكـثر مـن زوج من الإلكترونات.

وأهم أمثلة الـكلابات متعددة العـطاء هي أيونات الأوكزالات الذي يرمـز له بالرمز (OX)، وجزيء إيثلين ثنائي الأمـين، ويرمز له بالرمز (en)، وأيون رباعي أسـيتات إيثيلين ثنائي الأمين، ورمزه (EDTA) (شكل ٧ - ١).

Ethylenediamine
(bidentate)

ايثلين ثنائي الأمين (ثنائي العطاء)

Oxalate Ion
(bidentate)

أيون الأوكزالات (ثنائي العطاء)

Ethylenediaminetetraacetate ion (hexadentate)

أيون رباعي أسيتات ايثلين ثنائي الأمين (سداسي العطاء)

(EDTA)

شكل (٧ - ١)

ويلاحظ أن كلاً من أيون الأوكزالات، وجزيء إيثلين ثنائي الأمين عبارة عن كلابة ثنائية العطاء، في حين أن أيون (EDTA) سداسي العطاء، وتسمى المركبات الناتجة من الكلابات متعددة العطاء باسم المخلبيات "Chelates"، ومثال ذلك المركبات المخلبية الناتجة من اتحاد أيون النحاس Cu^{2+} مع أيون الأوكزالات (OX) أو مع جزيء إيثلين ثنائي الأمين (en).

$Cu(OX)_2^{2-}$

$Cu(en)_2^{2+}$

ويلاحظ أن العدد التناسقي لكل منها أربعة.

مثال: احسب العدد التناسقي للذرة المركزية في كل من الأيونات المتراكبة التالية:

أ - $Cu(en)_2 (NH_3)_2{}^{2+}$ ب - $Fe(en)(Ox)(Cl_2)^-$

الحل:

أ - في حالة هذا الأيون المتراكب تعد النشادر أحادية العطاء على حين أن الإيثلين ثنائي الأمين ثنائي العطاء، وبذلك يصبح عدد الروابط مع الذرة المركزية (٢×١) من النشادر +(٢×٢) من (en) = ٦ روابط وبذلك يكون العدد التناسقي في هذا الأيون ٦.

ب - في حالة هذا الأيون المتراكب؛ فإن كلاً من (en)، و(OX) كلابة ثنائية العطاء، وكل كلوريد أحادي العطاء، وبذلك يكون أيون الحديد هنا هو الحديديك Fe^{3+}، والعدد التناسقي ٦.

وأحد الشروط الهامة في المواد الكلابية التي لديها القدرة على تكوين مركبات مخلبية هو أن يكون بها زوجان من الإلكترونات غير المشاركة، وأن يكون هذان الزوجان بعيدين بعضهما عن بعض بمسافة كافية تسمح بتكوين حلقة مخلبية ذات تركيب هندسي مستقر.

وكما رأينا في الأمثلة السابقة؛ فإن المركبات المخلبية المتكونة من النحاس مع كل من (en)، و(OX) بها حلقات من خمس ذرات، أربعة منها ذرات من المادة الكلابية وذرة واحدة مركزية وهي ذرة النحاس، ومن الواضح أنه كلما صغرت الحلقة كانت أقل ثباتًا؛ فالحلقة الخماسية أكثر ثباتًا من الحلقة الرباعية، ونادرًا ما نجد حلقات تتكون من ثلاث ذرات.

وعند مقارنة الجزيئات الثلاثة التالية:

$H-\ddot{N}(H)-CH_2-CH_2-\ddot{N}(H)-H$, $H-\ddot{N}(H)-CH_2-\ddot{N}(H)-H$, $H-\ddot{N}(H)-\ddot{N}(H)-H$

إيثلين ثنائي الأمين — ميثلين ثنائي الأمين — هدرازين

نجد أن الهدرازين لا يكون مركبات مخلبية؛ لأنه إن فعل ذلك فإن المركب المخلبي الناتج سوف يتكون من حلقة ثلاثية الذرات وهي حلقة غير مستقرة. كذلك نجد أن مركب مثيلين ثنائي الأمين - كعامل مخلبي - أقل كفاءة من مركب إيثلين ثنائي الأمين؛ لأنه لا يكون إلا حلقات رباعية الذرات، وهي أقل استقرارًا من الحلقات الخماسية الذرات التي يكونها إيثلين ثنائي الأمين.

العدد التناسقي "Coordination Number"

يتضح من المناقشة السابقة أن المركبات المخلبية ذات الحلقات التي تتكون من عدد كبيـر من الذرات هي الأكثر ثباتـًا، ويعني هذا أنه كلما كـان العدد التناسقي كـبيرًا زاد استقرار وثبات المركب المخلبي، ويتضح ذلك من جدول (٧ - ٢) الذي يحتوي على الأعداد التـناسقيـة لبعض الأيونات الـمتراكبـة وأشكالها الـهندسية ويـلاحظ أن أغلب العناصر لها عدد تناسقي ٦ في كثير من مركباتها التناسقية.

جدول (٧ - ٢)

أيون الفلز	العدد التناسقي	الشكل الهندسي	مثـــال
Ag^{+} , Au^{+} Cu^{+}	٢	خطي	$Ag(NH_3)_2^{+}$
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	٤	مربع مسطح Square planar	$Pt(NH_3)_4^{2+}$
Al^{3+}, Au^{+} , Cd^{2+} Co^{2+}, Cu^{+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	٤	رباعي الأوجه tetrahedral	$Zn(NH_3)_4^{2+}$
Al^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pt^{4+}	٦	ثماني الأوجه Oclahedral	$Co(NH_3)_6^{3+}$

ويلاحظ أن كـاتيونات الـعناصر التـي لها عدد تـناسقي ٢ تـقتصـر على كاتيـونات الذهـــب Au^{+}، والفـضة Ag^{+}، والنحـاس Cu^{+}، كما نلاحظ أنـه يندر أن توجد عناصر ذات أعداد تناسقية فردية (٣، أو ٥ أو ٧) ومن أمثلتها القليلة جـداً $Fe(CO)_5$ ، وفيه الـعدد التناسقي لـلحديد خمسـة وتكافؤ الحديد فـيه يساوي الصـفر، وهو من المتراكبات شديدة السمية.

ولا يوجد إلا قـليل جـداً من الكاتيونات التي لها عدد تنـاسقي واحد في مركباتها التناسقية، ومن أمثلتها كاتيون الكوبلت الثلاثي Co^{3+}، فعدده التناسقي دائمًا ٦، كما في المركبات التالية:

$$Co(NH_3)_6^{3+}, Co(NH_3)_4Cl_2^{+}, Co(en)_3^{3+}$$

ولكن كثيرًا من الكاتيونات الأخرى لها القدرة على تكوين مركبات تناسقية بأعداد تناسقية مختلفة مثل Al^{3+}، و Ni^{2+}، وذلك تبعًا لنوع المادة الكلابية، وكلما صغر حجم المادة الكلابية زاد العدد التناسقي كما في الأمثلة التالية:

$$Al(H_2O)_6^{3+}, AlF_6^{3-}, Ni(H_2O)_6^{2+}, Ni(NH_3)_6^{2+}$$

على حين يقل العدد التناسقي مع زيادة حجم المادة الكلابية كما يلي:

$$AlCl_4^-, Al(OH)_4^-, Ni(CN)_4^{2-}$$

تسمية الكاتيونات المتراكبة والمتراكبات المتعادلة:

يتم تحديد عدد الجزيئات الكلابية بواسطة الأعداد اليونانية tri, di, hexa, penta, tetra، وهي تعني ثنائي وثلاثي ورباعي وخماسي وسداسي على الترتيب، ويذكر رقم الأكسدة للذرة المركزية، ومثال ذلك:

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ tetraamine copper (II)

رباعي أمين النحاس (II)

$Zn(H_2O)_2(OH)_2$ diaquodehydroxozine (II)

ثنائي مائي ثنائي هدروكسوالزنك (II)

وفي حالة الكلابات الأخرى مثل إيثلين ثنائي الأمين (en)، فإن عددها يحدد بالألفاظ hexakis, pentakis, tetrakis, tris, bis، ويوضح اسم المادة الكلابية بين قوسين؛ ومثال ذلك:

$Cu(en)_2^{2+}$ bis (ethylenediamine) copper (II)

ثنائي (إيثلين ثنائي الأمين) النحاس (II)

وعند وجود أكثر من نوع من الكلابات؛ فإنه يتم تسميتها بترتيب حروفها الأبجدية في اللغة الأجنبية ومثال ذلك

$Zn(H_2O)_3(OH)^+$ Triaquohydroxozinc (II)

ثلاثي مائي هدروكسو الزنك (II)

$Co(NH_3)_4Cl_2^+$ Terta amine dichloro Cobalt (III)

رباعي أمين ثنائي كلورو الكوبلت (III)

تسمية الأنيونات المتراكبة:

في حالة الأنيونات المتراكبة ينتهي الاسم بالأحرف "ate" «آت» بعد اسم العنصر، ومثال ذلك:

$Zn(OH)_4^{2-}$ Tetrahydroxozincate (II)

رباعي هدركوسو الزنكات (II)

$Fe(CN)_6^{3-}$ Hexacyanoferrate (III)

سداسي سيانوفرات (III)

$CuCl_4^{2-}$ Tetrachlorocuprate (II)

رباعي كلورو النحاسات (II)

تسمية المركبات التناسقية:

يتم تسمية المركبات التناسقية على غرار تسمية المركبات الأيونية البسيطة فتسمى الكاتيونات أولاً ثم تسمى الأنيونات، ومثال ذلك:

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ Tetraamine Copper (II) Chloride

كلوريد رباعي أمين النحاس (II)

$[Fe(en)_3]PO_4$ Tris (ethylenediamine) iron (III) phosphate

فوسفات ثلاثي (إيثلين ثنائي الأمين) الحديد (II)

$K_3[Fe(CN)_6]$ Patassium hexacyanoferrate (III)

سداسي سيانوفرات(III) البوتاسيوم

ويعرف هذا المركب الأخير باسم شائع هو Potassium Ferrocyanide

حديدوسيانيد البوتاسيوم

الأشكال الهندسية للأيونات المتراكبة:

أولاً: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٢:

عندما تكون الذرة المركزية عددها التناسقي ٢، فهذا يعني أنها تكون رابطتين فقط مع المادة الكلابية، وبذلك يصبح شكلها الهندسي خطياً Linear، وتفصل هاتين الرابطتين زاوية مقدارها ١٨٠°، ومثال ذلك الأيونات التالية:

$Au(CN)_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$, $CuCl_2^-$

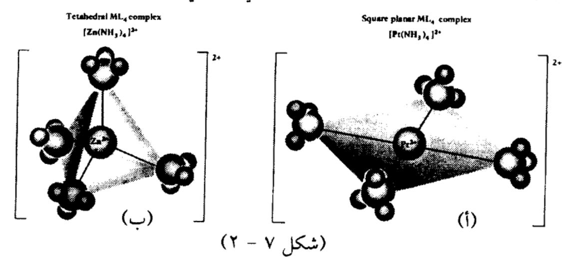
شكلها الهندسي:

$$[N \equiv C - Au - C \equiv N]^- , \left[\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup H \\ H - N - & Ag & - N - H \\ H \diagup & & \diagdown H \end{matrix} \right]^+ , \quad Cl - Cu - Cl$$

ثانيًا: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٤:

يمكن لهذه المركبات أو أيوناتها أن تأخذ أحد الأشكال الهندسية التالية:

١ - هرم رباعي منتظم Regular Tetrahedron، ومن أمثلتها أيونات $CoCl_4^{2+}$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$، وشكلها الهندسي كما في شكل (٧ - ٢أ).



(شكل ٧ - ٢)

٢ - مربع مسطح Square Planar، ومن أمثلتها أيونات $pt(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(CN)_4^{2-}$، وشكلها الهندسي كما في شكل (٧ - ٢ب).

ويلاحظ أن بعض الأيونات التي تأخذ شكل المربع المسطح لها صورتان مختلفتين، ولكل منهما خواص مختلفة عن الآخر، ومن أمثلة ذلك $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ فله شكلان مختلفان في الخواص الطيفية وفي ذوبانيتها في الماء، وفي درجة انصهارهما ودرجة نشاطهما الكيميائي. وتحضر إحدى صور هذا المتراكب بتفاعل النشادر مع أيون رابع كلوريد البلاتين $PtCl_4^{2-}$، وتوجد فيه جزيئات النشادر في أركان متقاربة في المربع المسطح، على حين تحضر الصورة الأخرى بتفاعل $Pt(NH_3)_4^{2+}$، مع حمض الهدروكلوريك HCl، وتقع جزيئات النشادر في هذه الصورة في ركنين متقابلين من المربع المسطح. وتسمى صورتا هذه المركب باسم الأيسومرات الهندسية فهما يختلفان فقط في توزيع الكلابات حول الذرة المركزية، ويطلق على الصورة التي تقع فيها جزيئات الكلابات المتشابهة بالقرب من بعضها البعض اسم أيسومر«سس» ويطلق على الصورة الأخرى التي تقع فيها جزيئات الكابلات المتشابهة بعيدة عن بعضها البعض اسم أيسومر «ترانس» شكل (٧ - ٣).

Trans ترانس	Cis سس
Cl \ Pt / NH_3 ; NH_3 / \ Cl	Cl \ Pt / NH_3 ; Cl / \ NH_3

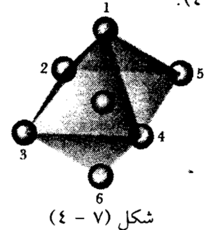
شكل (٧ - ٣)

وتختلف كل صورة منهما عن الأخرى في بعض خـواصها، ومثال ذلك أن الصورة سس لهـا خـواص قطبـيـة؛ لأن ذرتي الكلور مـوجـودتان على نفس الجـانب من ذرة البلاتين، على حين أن صورة التـرانس ليست لها خواص قطبيـة، كذلك تختلف هاتان الصورتان في نشاطهما البيولوجي.

وتنتشر هذه الأيسومرات الهندسية في كـثير من الأيونات المتراكبة ذات الشكل المربع المسطح وذلك عندما تختلف أنواع مـا بها من كلابات مثل Ma_2b_2 أو Ma_2bc حيث تمثل M الذرة المركزية، وتمثل a, b, c كلابات مختلفة.

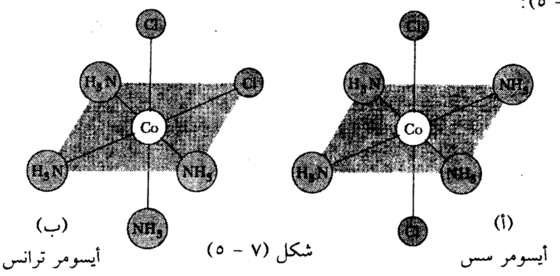
ثالثًا: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٦:

تأخذ الأيونات المتراكبة من هذا النوع الشكل الهندسي ثماني الأوجه Octahedral، ويمكن اعـتبـاره امـتدادًا للشكل المربع المـسطح السابق ويزداد علـيه وجـود رابطة للذرة المركزية أعلى هذا المسطح ومتعامدة عليه، وأخـرى أسفل هذا المربع ومتعامدة عليه أيضًا كما في الشكل التالي (٧ - ٤):



شكل (٧ - ٤)

وتوجد ظاهرة الأسمرة في هذا النوع من المتراكبات، ومن أمثلة ذلك وجود صورتين لأيون $Co(NH_3)_4Cl_2^+$ إحداهما سس (أ) والأخـرى ترانس (ب) كما يلي (شكل ٧ - ٥):



شكل (٧ - ٥)

وتختلف هاتان الصورتان في خواصهما الفيزيائية وحتى في لونهما، ومثال ذلك أن مركبات الكوبلت التي بها أيون متراكب سس يكون لونها بنفسجي أو أرجواني، على حين أن أيونات الكوبلت المتراكبة من نوع ترانس يكون لونها أخضر عادة، ومثال ذلك:

أرجواني اللون $Cis - Co(en)_2Cl_2^{2+}$

أخضر اللون $trans - Co(en)_2Cl_2^{2+}$

التركيب الإلكتروني للأيونات المتراكبة:

يجب أن نعرف أولاً التركيب الإلكتروني للذرة المركزية حتى نتمكن من توزيع بقية إلكتروناتها في الأيون المتراكب، ويجب أن نتذكر أن كاتيونات العناصر الانتقالية تكون مداراتها الداخلية (3d) ذات طاقة أقل نسبيًّا من طاقة المدارات الخارجية (4s)، وبذلك فإنه عند تكوين كاتيونات هذه العناصر فإن ذراتها تفقد إلكترونات المدارات الخارجية (s) أولاً، وتصبح بذلك هذه المدارات خالية من إلكترونات في حين أن المدارات (3d) ستكون مشغولة نسبيًّا ببعض الإلكترونات بالنسبة لكل عنصر.

ويوضح الجدول التالي (رقم ٧ - ٣) التركيب الإلكتروني لبعض ذرات العناصر الانتقالية وأيوناتها:

جدول (٧ - ٣)

العدد الذري	التركيب الإلكتروني للذرة	التركيب الإلكتروني للأيون*
٢٤	$Cr\ [Ar]3d^5 4s^1$.	$Cr^{3+}\ [Ar]3d^3$
٢٥	$Mn[Ar]3d^5 4s^2$	$Mn^{2+}\ [Ar]3d^5$
٢٦	$Fe\ [Ar]3d^6 4s^2$	$Fe^{3+}\ [Ar]3d^5$
		$Fe^{2+}\ [Ar]3d^6$
٢٧	$Co\ [Ar]3d^7 4s^2$	$Co^{3+}\ [Ar]3d^6$
		$Co^{2+}\ [Ar]3d^7$
٢٨	$Ni\ [Ar]3d^8 4s^2$	$Ni^{2+}\ [Ar]3d^8$
٢٩	$Cu\ [Ar]3d^{10} 4s^1$	$Cu^{2+}\ [Ar]3d^9$
		$Cu^{+}\ [Ar]3d^{10}$
٣٠	$Zn\ [Ar]3d^{10} 4s^2$	$Zn^{2+}\ [Ar]3d^{10}$

*[Ar] تعني التركيب الإلكتروني لعنصر الأرجون.

ويستخدم لتوضيح التركيب الإلكتروني للأيونات المتراكبة نموذجان بسيطان؛ يعرف أولهما باسم نموذج رابطة التكافؤ، كما يعرف أيضًا باسم نموذج الأوربتال الذري، وسبق الإشارة إليه عند الحديث عن الروابط التساهمية، ويعرف النموذج الثاني باسم نموذج المجال البلوري.

نموذج رابطة التكافؤ "Valence Bond Model"
أو نموذج الأوربتال الذري "Atomic Orbital Model"

عند تطبيق هذا النموذج على الأيونات المتراكبة؛ يفترض أن أزواج الإلكترونات المعطاة من قبل المادة الكلابية تدخل في أوربتالات ذرة العنصر المركزية، ويتوقف نوع الأوربتال الذي تدخل فيه هذه المكونات على العدد التناسقي وعلى الشكل الهندسي للأيون المتراكب، ويلاحظ أن العدد الكلي لأوربتالات الهجين التي شغلتها الإلكترونات المعطاة هو نفس العدد التناسقي، ويوضح جدول (٧ - ٣) أوربتالات الهجين المشغولة بإلكترونات الكلابات.

وقد سبق دراسة هذه الأوربتالات في الأبواب السابقة، ولكن الشيء الوحيد الجديد في هذه المجموعة من الأوربتالات المهجنة هو خاصية المتراكبات التي لها شكل هندسي ثماني الأوجه، وإذا شاركت أوربتالات (d) الداخلية مثل اثنان 3d، وواحد 4s، وثلاثة p، فإننا نحصل على أوربتال هجين $[d^2sp^3]$، ومن أمثلة الأيونات المتراكبة التي تنتمي إلى هذا النوع أيون $[Fe(CN)_6^{4-}]$، ويشار إليها عادة باسم المتراكبات الداخلية "inner complexes" أما في الأيون المتراكب $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$ فإن الأوربتالات (d) الخارجية تشترك في التهجين (واحد 4s، ثلاثة 4p، واثنان 4d)، ويكون الأوربتال الهجين $[sp^3d^2]$، وتعرف مثل هذه الأيونات المتراكبة باسم المتراكبات الخارجية "outer complexes".

ويوضح شكل (٧ - ٦) رسم الأوربتالات لبعض الأيونات المتراكبة، ويلاحظ أن الأوربتالات المهجنة مكتوبة بين خطين أفقيين، وهي تمثل في الوقت نفسه إلكترونات الربط في هذه الأوربتالات، وهي الإلكترونات المعطاة بواسطة الكابلات إلى الذرة المركزية.

وتعد الإلكترونات غير المحاطة بخطين أفقيين خاصة بالذرة المركزية، وقد تم حذف باقي الترتيب الإلكتروني لها نظرًا لضيق المكان، وبذلك يسبق ترتيب كل منها ثمانية عشر إلكترونًا تعادل الترتيب الإلكتروني لغاز الأرجون [Ar]، وهو العنصر السابق لها في الجدول الدوري، وتمثل هذه الإلكترونات غير المحاطة بخطين أفقيين إلكترونات التكافؤ، وهي لا تدخل في تكوين الروابط المخلبية.

ويلاحظ أن المتراكبين الأخيرين في شكل (٧ - ٦) توجد بهما الذرة المركزية ذرة حديد (Fe^{2+})، ولها ترتيب إلكتروني خارجي $(3d^6)$، ويتضح أنه في الأيون

	3d	4s	4p	4d
$Cu(NH_3)_2{}^+$	(↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓)	(↑↓)	(↑↓) (–) (–)	
$Zn(NH_3)_4{}^{2+}$	(↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓)	(↑↓)	(↑↓) (↑↓) (↑↓)	
$Ni(CN)_4{}^{2-}$	(↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓)	(↑↓)	(↑↓) (↑↓) (–)	
$Fe(CN)_6{}^{2-}$	(↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓)	(↑↓)	(↑↓) (↑↓) (↑↓)	
$Fe(H_2O)_6{}^{2+}$	(↑↓) (↑) (↑) (↑) (↑)	(↑↓)	(↑↓) (↑↓) (↑↓)	(↑↓) (↑↓) (- - -)

شكل (٧ - ٦)

المتراكب $[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]$ لا تدخل أوربتالات (d) الداخلية في تكوين روابط، وطبقًا لقاعدة هوند؛ فإن بها أربعة أوربتالات تشغلها إلكترونات مفردة وغير مزدوجة. أما في حالة الأيون المتراكب $[Fe(CN)_6{}^{4-}]$؛ فنجد أن اثنين من أوربتالات (d) الداخلية يشتركان في تكوين روابط، ولذلك فإن الإلكترونات الستة المتبقية في أوربتال (3d) قد ازدوج كل اثنين منها معًا، ولم تتبق إلكترونات مفردة.

ويتضح لنا أيضًا أن المتراكب الخارجي $(sp^3\ d^2)$ مثل $[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]$ يحتوي على عدد أكبر من الإلكترونات المفردة وغير المزدوجة بالنسبة للمتراكب الداخلي مثل $[Fe(CN)_6{}^{4-}]$ $(d^2\ sp^3)$، ولذلك يقال أن المتراكب الداخلي له لف عالي high spin وأن المتراكب الخارجي له لف منخفض.

وباستحداث فكرة المتراكبات الداخلية والخارجية استطاعت نظرية رابطة التكافؤ أن تفسر وجود نوعين مختلفين من المتراكبات ذات أعداد مختلفة من الإلكترونات غير المزدوجة لبعض الأيونات مثل أيون الحديد ثنائي التكافؤ (Fe^{2+})، ولكنها لم تتمكن من تفسير السبب في أن أيون السيانيد (CN^-) يمكن أن يكون مع أيون الحديد (Fe^{2+}) متراكبًا مختلفًا عن المتراكب الذي يكونه نفس أيون الحديد (Fe^{2+}) مع الماء.

كذلك فإن نموذج رابطة التكافؤ لم تقدم تفسيرات مبسطة للسبب في تكوين متراكبات ذات لف عال وأخرى منخفضة اللف بالنسبة لبعض الأيونات وهي الأيونات التي لها ٤-٧ إلكترونات في الأوربتالات من نوع (d) $[d^4, d^5, d^6, d^7]$، وقد فشلت هذه النظرية أيضًا في تفسير الألوان الزاهية للمركبات التناسقية.

وقد أدت كل هذه الأسباب مجتمعة إلى ظهور نظرية جديدة لاستكمال هذا النموذج وهو ما يسمى بنموذج المجال البلوري.

نموذج المجال البلوري "Crystal - Field Model"

يفترض نمــوذج المجال البلوري أن الروابط في المتــراكبات مثل ($Fe(CN)_6^{4-}$) أو ($Fe(H_2O)_4^{2+}$) هي بالدرجة الأولى روابــط أيونية وليست روابط تساهمــية، كذلك تفترض أن التأثير الوحيد للكلابات هو أنها تخلق مجالاً إلكتروستاتيكيا حول أيون الفلز المركزي مما ينتج عنه تغيير في الطاقات النسبية لأوربتالات (d) في أي مستوى فرعي مــثل (3d) ذات الطاقة المتــساوية، وبعد اتحاد الكلابات مع أيون العــنصر المركزي، يحدث انقسام لأوربتالات (d) إلى مجموعتين لكل منها طاقة مختلفة عن الأخرى.

وبالرغم من أن نموذج المجال البلوري يمكن تطــبيقه على أي نوع من المتراكبات، إلا أننا سوف نقتصر في تطبيقه على تلك المتراكبات التي تتخذ شكلاً هنـدسيًا ثماني الأوجه "Octahedral"، مثل [$Fe(CN)_6^{4-}$].

$$Fe^{2+} + 6CN^{-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

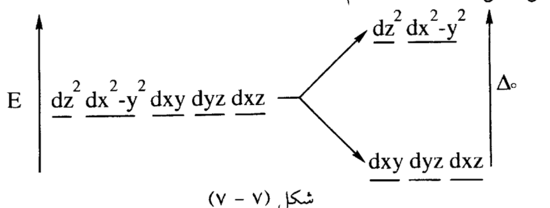
وفي حالة أيون الحديد (Fe^{2+}) الحر تكون جميع أوربتالات ($3d^6$) متساوية في الطاقة، وتوزع الإلكترونات الستة بها طبقًا لقاعدة هوند على النحو التالي:

$$Fe^{2+} \quad \overset{\longleftarrow\ 3d\ \longrightarrow}{(\uparrow\downarrow)\ (\uparrow)\ (\uparrow)\ (\uparrow)\ (\uparrow)}$$

ولكي يتكون المتراكب ثماني الأوجه؛ فإن على الكلابات الستة ($6CN^-$) أن تقترب على المــحاور المتــعامدة الــثلاثة (X, Y, Z)، وينتــج عن ذلك انقــسام الأوربــتالات الخمسة في (3d) إلى مجموعتين كما يلي:

١ - زوج له طاقة عالية وتسمى أوربتالي (dz^2 , $dx^2 - y^2$).

٢ - ثلاثة أوربتالات لهــا طاقة منخفضة وتــسمى أوربتالات (dxy, dyz, dxz)، ويمثل شكل (٢٢) هذا الانقسام:

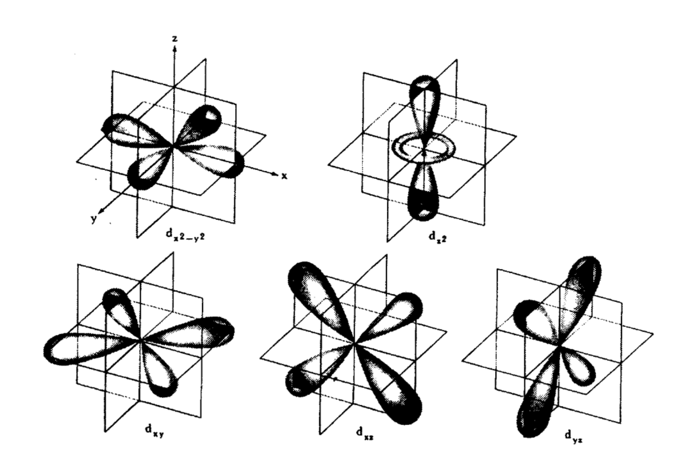


شكل (٧ - ٧)

انقسام أوربتالات (3d) في الأيون المتراكب $Fe(CN)_6^{4-}$

إلى مجموعتين الفرق بين طاقتيهما Δ_o

ولكي نتفهم السبب في حدوث هذا الانقسام فإنه يلزم أن ننظر إلى توزيع كثافة السحابة الإلكترونية الخاصة بأوربتالات (d) الخمسة الموضحة في شكل (٧ - ٨).

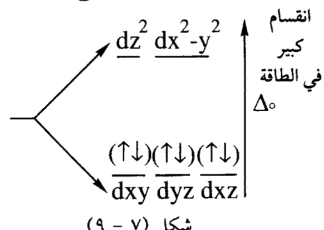


شكل (٧ - ٨)

التوزيع الفراغي لأوربتالات (d) ويلاحظ أن (dx^2 - y^2) وكذلك (dz^2) يتجهان نحو قمم الشكل الرباعي الأوجه

ويلاحظ أن أوربتالي (dx^2 - y^2)، و(dz^2) تتجه فيهما الكثافة الإلكترونية العظمى على امتداد محاور z,y,x، وذلك على خلاف الأوربتالات الثلاثة الأخرى التي تتركز الكثافة الإلكترونية فيها بين المحاور السابقة وليس على امتدادها، ويترتب على ذلك أنه عند اقتراب أيونات السيانيد (CN^-) على طول المحاور z,y,x؛ فإن تأثيرها الإلكتروستاتيكي يكون أكبر ما يمكن على الإلكترونات الواقعة في أوربتالي (dx^2 - y_2)، و(dz^2) وأقل من تأثيرها على الإلكترونات الواقعة في أوربتالات dxz, dyz, dxy، وتكون نتيجة ذلك انقسام أوربتالات (3d) الخمسة إلى مجموعتين مختلفتين في الطاقة، ويعرف الفرق بين طاقة هاتين المجموعتين بطاقة انقسام المجال البلوري "Crystal-Feild Splitting energyΔ_o".

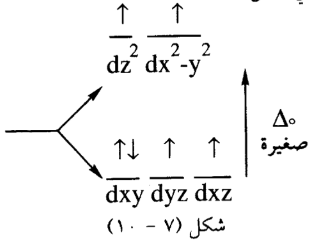
وإذا طبقنا هذا النموذج على كل من الأيون المتراكب [$Fe(CN)_6^{4-}$]، والأيون المتراكب [$Fe(H_2O)_6^{2+}$] فإننا نجد أن قيمة (Δ∘) في الأيون المتراكب [$Fe(CN)_6^{4-}$] أكبر بكثير عن قيمتها في حالة [$Fe(H_2O)_6^{2+}$]، ويعني هذا الانقسام في حالة الأيون الأول أكبر من الانقسام في حالة الأيون الثاني. ونظرًا لأن الفرق في الطاقة بين أوربتالات ($dx^2 - y^2$)، و(dz^2)، وبين أوربتالات dxz, dyz, dxy كبير جدًا في حالة الأيون المتراكب [$Fe(CN)_6^{4-}$] فإننا نجد أن إلكترونات (d) الستة في أيون الحديد(Fe^{2+}) قد ازدوجت في الأوربتالات ذات الطاقة المنخفضة كما في شكل (٧-٩) ولا يوجد بها أي إلكترون منفرد (غير مزدوج).



شكل (٧ - ٩)

ازدواج الإلكترونات في الأوربتالات منخفضة الطاقة في الأيون المتراكب [$Fe(CN)_6^{4-}$] وبذلك يكون له لف منخفض

أما في حالة الأيون المتراكب [$Fe(H_2O)_6^{2+}$] فإن قيمة (Δ∘) صغيرة نسبيًا وهي لا تعادل ميل الإلكترونات للبقاء منفردة (غير مزدوجة)، وبذلك فإن الإلكترونات توزع نفسها على جميع أوربتالات (d) طبقًا لقاعدة هوند، وبذلك تكون هناك أربعة إلكترونات منفردة كما في شكل (٧ - ١٠).



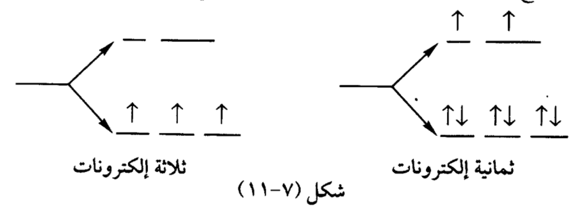
شكل (٧ - ١٠)

وجود أربعة إلكترونات غير مزدوجة في الأيون المتراكب [$Fe(H_2O)_6^{2-}$] بسبب صغر (Δ∘) وله لف مرتفع

وقد نجحت هـذه النظرية أو هذا النموذج في تفسـير كل من الخواص المغنطـيسية للأيـونين المـتـراكبـين $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$, $[Fe(CN)_6^{4-}]$ حـيـث إن الأيـون الأول ديامـغنطيـسي "diamagnetic"، والأيون الثـاني بارامغنطـيسي "paramagnetic" بالإضافة إلـى تفسير ظاهرة اللف الـمنخفض low spin للأيـون الأول وظاهر الـلف المرتفع للأيون الثاني.

ويتضح من ذلك أنه تبعًا لطبيـعة الكلابات فإن طاقة الانقسام (Δo) قد تكون كـبيرة وعندئذ تتزاوج الإلكترونات في أوربتالات (d) ذات الطاقة المنخفضة مكونة متراكبًا ذا لف منخـفض، ويحدث هذا عـادة في حالة الـكلابات ذات المجـال القوي "Strong field ligands" مثل أيون السيانيد. أما عندما تكون طاقة الانقسام (Δo) صغيرة؛ فإن الإلكترونات تتوزع على جميع أوربتالات (d) طبقًا لقاعدة هوند مكونة متراكبًا له لف مرتفع، ويحدث هذا عادة مع الكابلات ذات المجال الضعيف مثل جزيئات الماء (H_2O).

أما في الحالات التي يحتـوي فيها أوربتال (d) على ثلاثة إلـكترونات أي (d^3) أو أقل؛ فلن يكون هناك إلا احتمال واحد لتوزيع الإلكترونات بين أوربتالات (d)، كذلك في الحالات التي يوجـد بها ثمانية إلكتـرونات أو أكثر فلا يوجد بها إلا احـتمال واحد أيضًا لتوزيع هذه الإلكترونات على أوربتالات (d) كما في الشكل التالي:



شكل (٧-١١)

وقد استطاع نـموذج المجال البلوري أن يقدم تـفسيرًا بسيطًا لظـاهرة الألوان الزاهية للمـركبات التناسـقية، وذلك عـلى أساس انتقـال الإلكترونات بيـن مستويات الـطاقة المختلفة حيث إن فرق الطاقة بين مجموعتي أوربتالات (d) في متراكب ما يعادل طول الموجة في المنطقة المرئية من الضوء، وبـذلك فإن امتصاص شعاع من الضوء المرئي بواسطة متراكب ما ينتج عنه انتقـال إلكتروني من مجموعة أوربتالات (d) ذات الطاقـة المنخفضة إلى أوربتالات (d) الأخرى مرتفعة الطاقة، وهذا يؤدي إلى امتصاص طول موجي معين من الضوء الأبيض ويتسبب في انعكاس ضوء ملون من المتراكب.

ومن أمـثلة ذلـك أيون $_{22}Ti^{3+}$ وبه إلكـترون واحد في أوربـتال (3d) ويظـهـر المتراكب $[Ti(H_2O)_6^{3+}]$ بلون أرجواني نتيجة لامتصاصه طول موجي ٥١٠ نانومتر

في المنـطقة الخضــراء، واللون الأرجواني هو مــا يتبقــى بعد طرح اللون الأخـضرمن الضوء الأبيض.

ويوضح جدول (٧ - ٤) ألوان بعض المتراكبات في محاليلها المائية:

جدول (٧ - ٤)

ألوان بعض متراكبات الكوبلت ثلاثي التكافؤ في محاليلها المائية

المتراكب	اللون المشاهد	اللون الممتص	طول موجة اللون الممتص
$Co(NH_3)_6^{3+}$	أصفر	بنفسجي	٤٣٠
$Co(NH_3)_5NCS^{2+}$	برتقالي	أزرق	٤٧٠
$Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$	أحمر	أخضر/ أزرق	٥٠٠
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	أرجواني	أصفر/ أخضر	٥٣٠
Trans $Co(NH_3)_4Cl_2^{+}$	أخضر	أحمر	٦٨٠

ويلاحظ أنه كلمـا استبدلت مجـموعة NH_3 بمجـموعات أخـرى مثل NCS أو H_2O أو Cl، والتي تسبـب انقسامًا صغيـرًا في أوربتال (d)، أي أنهـا تجـعل (Δo) صغيرة الـقيمة، فإن الضوء المـمتص يزاح إلى طول موجي أكبـر أي طاقة أقل، وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الكـلابات ترتيبًا تنازليًا تبعًا لنقـصان انقسام أوربتالات (d)، وذلك على النحو التالي:

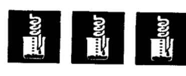
$$CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > NCS > H_2O > F^- > Cl^-$$

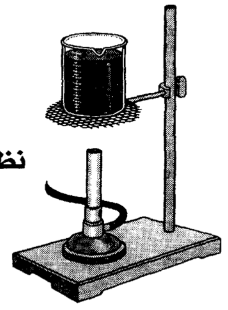
مجال قوي — اتجاه النقص في (Δo) — مجال ضعيف

وبذلك تقل قـيمة (Δo) كلما انتقلنا من اليسار إلـى اليمين وتزداد تبعًا لذلك طول موجة الضوء الممتص بواسطة المتراكب وتزداد فرصة تكوين متراكبات ذات لف عال.

وأحـد أوجه الضـعف في نـموذج المـجال الـبلوري، أنه إذا كـانت روابط بـعض الأيونات المتـراكبة من النوع الإلكـتروستاتيكي كـما ذكرنا من قبل؛ فـلماذا نلاحظ أن أغلبها ليس قطبيًا مثل أول أكسيد الكربون (CO) الذي يعمل كلابة في بعض الأحيان؟

ولتفسـير ذلك يجب أن نأخذ في الاعتبـار أن الروابط في مثل هذه المتراكـبات بها نسبة من الروابط التساهمية بالإضافة إلى الروابط الأيونية، وقد روعيت هذه الاعتبارات في نظرية أخرى تعرف باسم «نـظرية المجال الكلابي» "Ligand - field Theory"، ولا يتسع المجال لدراستها في هذا المرجع.





الباب الثامن

نظريات الأحماض والقواعد

Theories of Acids and Bases

منذ بداية تاريخ علم الكيمياء كانت هناك عديد من المناقشات التي دارت حول الأحماض والقواعد والخاصة بتعريفها وبتطبيقها؛ وذلك نظرًا لأهميتها من الناحية الأكاديمية والصناعية.

ويتعلق هذا الباب بدراسة النظريات الأساسية الخاصة بالقواعد والأحماض بداية بالتعريف الذي وضعه العالم «أرهينيوس» "Arrhenius"، ومرورًا بتعريف العالمين «برونشتد ولَوَري» "Bronsted & Lowry"، وانتهاء بتعريف العالم «لويس» "Lewis".

وجدير بالذكر أن التعرف على كل من الحمض والقاعدة، كان يتم في أول الأمر من خلال خواص محاليلها المائية، فكان يتم التعرف على الحمض إذا كان لمحلوله مذاق لاذع، أو يتسبب في احمرار ورقة عباد الشمس، أما القاعدة فهي المادة التي يكون لمحلولها المائي مذاق مر، وتلون ورقة عباد الشمس باللون الأزرق.

وقد اختلف الوضع كثيرًا مع تطور علم الكيمياء ومع معرفة الشيء الكثير عن تركيب المواد، ولذلك قدمت عدة نظريات خاصة بالقواعد والأحماض والتي ذكر أهمها في بداية هذا الباب، والتي سيتم شرحها من خلال بعض الأمثلة الموضحة لها.

قاعدة أرهينيوس "Arrhenius Concept":

أعلن «أرهينيوس» نظريته الخاصة بالمحاليل عام ١٨٨٧، واقترح أن الإلكتروليت يتأين في المحلول إلى الأيونات الممثلة له، وبذلك عُرِفَ الحمض بأنه المركب الذي يعطي بروتونات {H^+aq} في المحلول المائي، على حين تعرف القاعدة بأنها المركب الذي يعطي أيونات هدروكسيد {OH^-aq} في محلولها المائي، وكلاهما من مكونات جزيء الماء، وبذلك يمكن اعتبار معادلة التعادل الأيوني في الماء كما يلي:

$$H^+aq + OH^-aq \longrightarrow H_2O$$

ويترتب على هذه النظرية أن أغلب أكاسيد اللافلزات تتحد مع الماء مكونة أحماضًا، وبذلك تعرف بأنها أكاسيد حمضية، ومثال ذلك بعض أكاسيد النيتروجين..

$$N_2\,O_5 + H_2\,O \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

وطبقًا لهذه النظرية فإن أغلب أكاسيد الفلزات تذوب في الماء لتعطي هدروكسيدات، ولذلك تعرف بأنها أكاسيد قاعدية أو قلوية، ومن أمثلتها أكسيد الصوديوم.

$$Na_2\,O\,(s) + H_2O \longrightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

ويمكن أن تتحد الأكاسيد الحمضية مع الأكاسيد القاعدية في غياب الماء لتكوين أملاحها، ولكن هذه ليست بقاعدة عامة؛ نظرًا لأنه ليس ضروريا أن تكون الأحماض أو القواعد من الأكاسيد، ومثال ذلك حمض الهدروكلوريك HCl وقاعدة النشادر NH_3.

ومن أهم سلبيات قاعدة أرهينيوس، أن تطبيقاتها تنصب على الأوساط المائية فقط، ولا يمكن تطبيقها في الأوساط غير المائية.

قاعدة برونشتد ـ لوري "Bronsted & Lowry":

قدم العالم الدنمركي «جوهانز برونشتد»، والعالم الإنجليزي «توماس لوري» عام ١٩٢٣ واحدة من أهم النظريات الخاصة بسلوك الأحماض والقواعد.

وطبقًا لهذه النظرية يعتبر الحمض هو أي مادة تعطي بروتون، كما تعد القاعدة كل مادة تستقبل بروتون، ويترتب على ذلك أن التفاعل بين حمض وقاعدة ما هو إلا انتقال بروتون من الحمض إلى القاعدة.

ويمكن للحمض أو القاعدة أن يكون جزيئات أو أيونات، ومن أمثلة ذلك حمض الأسيتيك والماء..

$$CH_3COOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

ويعمل حمض الخليك كحمض معطيًا أحد البروتونات إلى جزيء الماء الذي يعمل كقاعدة في هذا التفاعل. ويعد هذا التفاعل تفاعلاً انعكاسيًا "Reversible" ويكون فيه النظام في حالة اتزان، وفي التفاعل العكسي - من اليمين إلى اليسار- يعمل أيون $[H_3O^+]$ كحمض ويعطي بروتونًا إلى أيون الأسيتات $[CH_3COO^-]$ الذي يعمل كقاعدة، وهو عكس ما يحدث في التفاعل الطردي الذي يعمل فيه جزيء الماء كقاعدة.

ويمكن تسمية الماء H_2O القاعدة المقترنة للأيون H_3O "Conjugate Base" كما يمكن تسمية الأيون H_3O^+ بالحمض المقترن "Conjagate Acid" لجزيء الماء، وبنفس الأسلوب يمكن تسمية CH_3COOH بالحمض المقترن للأيون CH_3COO^- وتسمية الأيون CH_3COO^- بالقاعدة المقترنة للجزيء CH_3COOH، ويمكن كتابة هذه العلاقة في المعادلة التالية:

$$\underset{\text{Acid1}}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{Base2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid2}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{Base1}}{CH_3COO^-(aq)}$$

وهناك بعض الجزيئات أو الأيونات التي قد تسلك مسلك الحمض في تفاعل ما، وتسلك مسلك القاعدة في تفاعل آخر، ويعد الماء أفضل الأمثلة لذلك، فجزيء الماء يعمل كقاعدة في التفاعل السابق، على حين يعمل كحمض عند تفاعله مع النشادر.

$$\underset{\text{Acid1}}{H_2O} + \underset{\text{Base2}}{NH_3(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid2}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{Base1}}{OH^-(aq)}$$

ويمكن أن يعمل جزيء النشادر كحمض عند تفاعله مع أيون الهدريد $\{H^-\}$ كما في المعادلة التالية:

$$\underset{\text{Acid1}}{NH_3} + \underset{\text{Base2}}{H^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid2}}{H_2} + \underset{\text{Base1}}{NH_2^-}$$

وتسمى مثل هذه المواد التي قد تعمل مثل الحمض أو القاعدة بالمواد الأمفيبروتية "Amphiprotic Compounds"، وأهمها الماء والنشادر.

قوة أحماض وقواعد برونشتد:

يعبر عن قـوة حمض برونشتد بمدى قـدرته على عطاء البروتونات، ويعـبر عن قوة قـاعدة برونـشتـد بمدى قـدرتهـا على اكـتسـاب البروتـونات، ومثـال ذلك حـمض الهدروكلوريك، فهو يتأين تأيـنًا كاملاً، ولذلك يعد هذا الحمض HCl أكثر حمـضية من H_3O^+ كما يتضح ذلك من المعادلة التالية:

$$\underset{\text{Acid1}}{HCl(aq)} + \underset{\text{Base2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid2}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{Base1}}{Cl^-(aq)}$$

والسبب في ذلك أن حمض الهدروكلوريك HCl له قدرة كبـرى في إعطاء بروتون عن نظيره H_3O^+. وعلى نفس المنوال، يعد جزيء الماء H_2O أكثر قاعدية من أيون الكلوريد Cl^-، وذلك لأن جزيء الماء له قدرة أكبر لاستقبال أو اكتساب بروتون.

ويترتب على ذلك أن الحمض القوي مثل HCl له قاعدة مقترنة ضعيفة مثل Cl^-، والعكس صحيح؛ حيث إن القاعدة القوية لها حمض مقترن ضعيف.

ويمكن ترتيب الأحماض حسب قوتها الحمضية طبقًا للترتيب التنازلي التالي:

$$HClO_4 > HCL > HNO_3 > H_3O^+ > H_3PO_4 > CH_3COOH >$$
$$H_2CO_3 > H_2S > NH_4^+ > HCN > HCO_3^- > HS^- > H_2O$$

ولقوة الأحـماض علاقـة بتركـيب الجزيئـات، وعلى هذا الأسـاس يمكن تقـسيم الأحماض إلى قـسمين: هدريدات تسـاهمية "Covalent Hydrides"، وأحـمـاض أكسجينية "Oxy Acids".

أ - الهدريدات التساهمية:

من أمثلتها H_2S، HCl. والعوامل التي تؤثر في قوة الأحماض التي من هذا النوع هي السالبية الكهربائية للعنصر، وكذلك حجمه الذري "Atomic Size".

وإذا أخذنا هدريدات الدورة الواحدة في الجدول الدوري؛ نجد أن السالبية الكهربائية للعناصر تزداد كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين، ومثال ذلك عناصر الدورة الثانية؛ فإن السالبية الكهربائية تزداد فيها طبقًا للترتيب التالي:

$$N < O < F$$

وبذلك تزداد القوة الحمضية لهدريدات هذه العناصر كما يلي:

$$NH_2 < H_2O < HF$$

وبالنسبة لعناصر الدورة الثالثة (وهي الكلور والكـبريت والفوسفور)؛ تكون سالبيتها الكهربائية كما يلي:

$$P < S < Cl$$

وتزداد قوة هدريداتها في الاتجاه:

$$PH_3 < H_2S < HCl$$

أما إذا أخذنا هدريدات عناصر المجموعة الواحدة في الجدول الدوري، فإننا نجد أن الأمر يختلف تمامًا؛ فتزداد القوة الحمضية لهدريدات عناصر المجموعة الواحدة مع زيادة حجم الذرة المركزية، ومثال ذلك هدريدات عناصر المجموعة ١٦أ، والمجموعة ٧أ، فإن قوتها الحمضية تزداد تصاعديا كما يلي:

المجموعة ١٦أ: $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$

المجموعة ٧ أ: $HF < HCl < HBr < HI$

ويلاحظ أنه بالنسبة لهدريدات عناصر المجموعة ٧ أ، أنها جميعها تعد متأينة تأينًا كاملاً تقريبًا في محاليلها المخففة.

ب ـ الأحماض الأكسجينية:

تعد هذه الأحماض الأكسجينية مشتقة من المركب: $H \underline{a} O \underline{b} Z$

وترتبط ذرة الهدروجين الحمضية في كل هذه الأحماض بذرة أكسجين، والتغير في حجم هذه الذرة صغير جدا، ولذلك فإن قوة هذه الأحماض تعتمد أساسًا على السالبية الكهربائية للذرة Z.

فإذا كانت Z ذرة فلز ذات سالبية كهربائية صغيرة، فإن زوج الإلكترونات الواقع بين الذرة Z وذرة الأكسجين والذي يرمز له بالرمز (b) سيكون قريبًا جدا من ذرة الأكسجين وتابعًا لها؛ لأن سالبيتها الكهربائية كبيرة، وعندئذ سيكون هذا المركب عند تأينه على صورة هدروكسيد، أي يصبح قلويا، ومن أمثلة هذه المركبات هدروكسيد الصوديوم H-O-Na الذي يكتب عادة Na^+OH.

أما إذا كانت الذرة Z تمثل فلزا له سالبية كهربائية كبيرة؛ فإن الوضع يختلف عند الحالة السابقة، وتصبح الرابطة التي يرمز لها بالرمز (b) رابطة تساهمية قوية وليست رابطة أيونية، وعندئذ تصبح ذرة الهدروجين بعيدة عن ذرة الأكسجين، وتخرج على صورة بروتون ويصبح المركب حمضًا، ومن أمثلة هذه المركبات حمض الهيبوكلوروز H-O-Cl الذي يتأين إلى $H^+ OCl^-$.

وكلما زادت السالبية الكهربائية للذرة Z، زادت حمضية المركب، وبذلك تزداد الحمضية في السلسلة التالية:

$$HOI < HOBr < HOCl$$

لزيادة السالبية الكهربائية للعناصر (Z) كما يلي:

$$I < Br < Cl$$

قاعدة لويس:

سبق لنا ذكر مركبات لويس عند دراسة الروابط التساهمية في الأبواب السابقة، ووضحنا طريقة رسم مركبات لويس في إطار قاعدة الثمانيات.

ويجب أن نذكر هنا أن العالم لويس عالج موضوع الحمض والقاعدة بشكل عام بعيدًا عن التعريف المحدود بحركة البروتون كما فعل كل من أرهينيوس وبرونشتد - لوري. كذلك يجب أن نذكر أن برونشتد اهتم أكثر بالقاعدة حيث إنها هي الجزيء أو الأيون الذي يمتلك زوجًا من الإلكترونات غير المشاركة، والذي يجذب إليه البروتون، أما الحمض فهو المادة التي تمنح هذا البروتون للقاعدة.

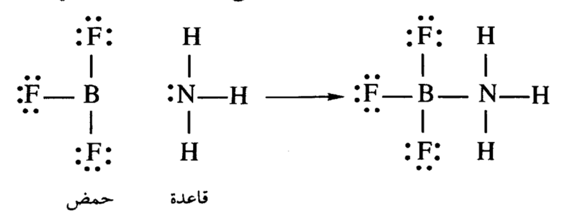
وتبعًا لذلك فإن أي جزيء أو أيون يستطيع أن يشارك بزوج من الإلكترونات مع بروتون، فإنه يصبح قادرًا على مشاركة هذا الزوج من الإلكترونات مع أي مادة أخرى.

وقد اعتمد العالم لويس على هذا المبدأ؛ فعرف القاعدة على أنها المادة التي تمتلك زوجًا من الإلكترونات غير المشاركة، ويمكنها من خلاله تكوين رابطة تساهمية مع أي ذرة أخرى أو أيون.

كذلك عرف لويس الحمض على أنه المادة التي يمكن أن تستقبل زوجًا من الإلكترونات من أي قاعدة، وتكون معها رابطة تساهمية.

ويلاحظ أن لويس استخدم زوج الإلكترونات بدلاً من استخدام البروتون لتكوين رابطة تساهمية.

وطبقًا لقاعدة لويس يمكن تمثيل تفاعل حمض مع قاعدة على الوجه التالي:



وجدير بالذكر أن كثيراً من أحماض وقواعد لويس يمكن معايرتها بعضها ببعض باستخدام دليل مناسب، بنفس الأسلوب الذي تتم به معايرة الأحماض والقواعد العادية.

ويلاحظ أن أي قاعدة في نظام برونشتد تكون أيضًا قاعدة في نظام لويس، على حين يتسع تعريف لويس للحمض مما أضاف عديداً من المركبات الأخرى التي تعد أحماض لويس.

ومن المركبات التي تعد من أحماض لويس:

١ ـ الجزيئات والذرات التي تكون فيها الثمانيات غير مكتملة، ومن أمثلتها:

$$BF_3 + :\ddot{F}:^{\ominus} \longrightarrow [BF_4]^{\ominus}$$

$$AlCl_3 + :\ddot{Cl}:^{\ominus} \longrightarrow [AlCl_4]^{\ominus}$$

٢ ـ الكاتيونات البسيطة ويمكن أن تكون أحماض لويس، ومن أمثلتها:

$$Cu^{2+} + 4\ :NH_3 \longrightarrow Cu(:NH_3)_4{}^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6\ :C\equiv N:^{-} \longrightarrow Fe(:C\equiv N:)_6{}^{3-}$$

٣ ـ بعض ذرات العناصر التي يمكن أن تعمل كأحماض لويس، ومن أمثلتها:

$$Ni + 4\ :C\equiv O: \longrightarrow Ni(:C\equiv O:)_4$$

٤ ـ بعض المركبات التي تكون ذراتها المركزية قادرة على اتساع مدارات التكافؤ فيها، وبذلك تعمل كأحماض لويس، ومن أمثلتها:

$$SnCl_4 + 2Cl^{-} \longrightarrow SnCl_6{}^{2-}$$

$$SiF_4 + 2F^- \longrightarrow SiF_6^{2-}$$
$$PF_5 + F^- \longrightarrow PF_6^-$$

٥ ـ بعض المركبات التي بها روابط متعددة يمكن أن تعمل كأحماض لويس:

$$SO_2 + OH^- \longrightarrow [HSO_3]^-$$

$$CO_2 + O^{2-} \longrightarrow [CO_3]^{2-}$$

المذيبات كأنظمة حمضية أو قاعدية:

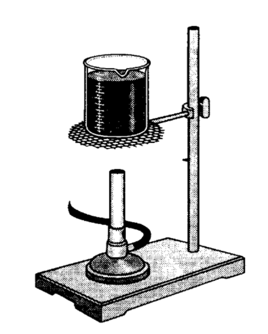
في الأنظمة التي تحتوي على مذيبات أخرى غير الماء، يكون الحمض هو تلك المادة التي تعطي المذيب خواص الكاتيون، وتكون القاعدة هي تلك المادة التي تعطي المذيب خواص الأنيون.

ويوضح الجدول التالي بعض أنظمة المذيبات المختلفة:

قاعدة تقليدية	حمض تقليدي	المذيب	أيون حمضي	أيون قاعدي
$NaOH$	HCl	H_2O	H_3O^+	OH^-
$NaNH_2$	NH_4Cl	NH_3	NH_4^+	NH_2^-
$K(NHOH)$	$NH_2OH.HCl$	NH_2OH	NH_3OH^+	$NHOH^-$
CH_3COONa	HCl	CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-

ويعد الماء والنشادر وحمض الأسيتيك من أهم هذه الأنظمة وهي تستخدم كثيراً في البحوث العلمية كمذيبات، ويمكن أن تلعب دوراً هاما كحمض أو قاعدة تبعًا لنوع هذا المذيب والمادة المذابة فيه.





الباب التاسع

الغازات الخاملة
Inert Gases

الغازات الخاملة هي مجموعة من العناصر التي تتصف بعدم قابليتها للتفاعل، وهي غازات الهليوم، والنيون، والأرجون، والكريبتون، والزينون، والرادون.

وتوجد الغازات الخمسة الأولى منها في الهواء الجوي بنسب ضئيلة جدا، كما قد يوجد بعض منها ضمن مكونات الغاز الطبيعي أو ضمن مكونات بعض المعادن الطبيعية، مثل الهليوم، أما الرادون فينبعث في أثناء التحلل الإشعاعي لعنصر الراديوم.

ويوضح الجدول التالي الوزن الذري لهذه الغازات ونسب وجود كل منها في الغلاف الجوي للأرض.

الغاز الخامل	رمزه الكيميائي	وزنه الذري	النسبة المئوية لوجوده في الغلاف الجوي
الهليوم	He	٤,٠	٠,٠٠٠٥
النيون	Ne	٢٠,٤٨٣	٠,٠٠١٥
الأرجون	Ar	٣٩,٩٤٤	٠,٩٣٣
الكريبتون	Kr	٨٣,٧٠	٠,٠٠٠٠٠٥
الزينون	Xe	١٣١,٣٠	٠,٠٠٠٠٠٠٦
الرادون	Rn	(٢٢٢)	—

طرق تحضيرها:

تحضر الغازات الخاملة بإسالة الهـواء الجوي أولاً، ثم تقطيره تجزيئيا، ويلاحظ أن درجات غليان كل من الهليوم والنيون أكثر انخفاضًا من كل من الأكسجين والنتروجين، ولذلك فإن أولى نواتج التقطير التجزيئي للهواء المسال هو تصاعد هذين الغازين.

ويبين الجدول التالي (٩ - ١) درجات غليان ودرجات تجمد هذه الغازات بالمقارنة بكل من غازي الأكسجين والنتروجين عند ٧٦٠ مم زئبق:

جدول (٩ - ١)

الغاز الخامل	درجة الغليان	درجة التجمد (س)
الهليوم	- ٢٦٨,٩	- ٢٧٢,٢
النيون	- ٢٤٥,٩	- ٢٤٨,٦٧
الأرجون	- ١٨٥,٧	- ١٨٩,٢
الكريبتون	- ١٥٢,٩	- ١٦٩,٠
الزينون	- ١٠٧,١	- ١٤٠,٠
الأكسجين	- ١٨٣,٠	- ٢٢٧,٠
النتروجين	- ١٩٦,٠	- ٢١٠,٠

ويمكن فـصل الهليـوم عن النيـون بتبريـد خليطهـما في الهـدروجين السـائل عند -٨ر٢٥٢°س، فيتجمد غاز النيون ودرجة انـصهاره ٢٤٨,٦٧٠°، في حين يبقى الهليوم في حالته الغازية؛ لأنه لا يتحول إلى سائل إلا عند ٢٦٨,٩٠°س.

ويلاحظ أن الأرجون لا يتصاعـد من الهواء المسال إلى بعد تبخـر النتروجين الذي يغلـي عند -١٩٦°س، ونظرًا لتـقارب درجة غـليان الأرجون (-٧ر١٨٥°س) مـع درجة غليان الأكـسجين (-١٨٣° س)، فـإن الأرجون الناتج من تجـزئة الهواء المـسال يكون مختلطًا ببعض الأكـسجين، ويمكن إعادة إسالة هذا الخليط وفصله تـجزيئيا عدة مرات حتى يصبح الغاز الـناتج غنيا بالأرجون ولا يحتوي إلا على قليل مـن غاز الأكسجين، ويمكن عنـدئذ التخلص من بقـايا غاز الأكسجيـن بالطرق الكيميـائية مثل تأكـسد فلز المغنسيوم الذي يمتص الأكسجين تاركًا غاز الأرجون في حالة نقية..

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

أما بالنسبة لغازي الكريبتون والزينون فإن درجات غليـانهما متباعدة كثيراً بعضها عن بعض، وكـذلك عن درجات غلـيان كل من الأكسـجين والنتـروجين، ولذلـك يمكن الحصول عليهما في حالة نقية بالتقطير التجزيئي للهواء المسال مباشرة.

وتوصف هذه الغازات بأنهـا غازات خاملة؛ لأنها لا تكون مركبات ثـابتة مع غيرها من العناصر، ولذلك يوصف تكافؤها بأنه مـساوٍ للصفر، وتوضع في الجدول الدوري في المـجموعة صـفر. كذلك تبـين من بعض الدراسات أن جـزيئاتها أحـادية الذرات "Monoatomic".

والسبب في عدم قابليـة هذه الغازات للتفاعل الكيميائي هـو أن المدارات الخارجية لذراتها تعد مدارات متكاملة، أي تحتوي على ثمانية إلكترونات، فيما عدا الهليوم الذي تحتوي ذرته على مدار واحد به إلكترونين فـقط، وهذه التراكيب الإلكترونية ذات ثبات كامل يجعل هذه الذرات غير قادرة على استخدام إلكتروناتها لتكوين روابط كيميائية مع غيرها من العناصر.

ويبين الجدول التالي (٩ - ٢) عدد الإلكتـرونات الموجودة بذرات الغازات الخاملة وتوزيعها بين المـدارات المختلفة، ويلاحظ أن أقصى عدد مـن الإلكترونات يمكن أن يوجد في مـدارها الأول هو ٢، وأن أقصى عدد مـن الإلكترونات يمكـن أن يوجد في المدار الأخير لذراتها هو ٨.

جدول (٩ - ٢)

الغاز الخامل	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
الهليوم	٢	٢
النيون	٢، ٨	١٠
الأرجون	٢، ٨، ٨	١٨
الكريبتون	٢، ٨، ١٨، ٨	٣٦
الزينون	٢، ٨، ١٨، ١٨، ٨	٥٤
الرادون	٢، ٨، ١٨، ٣٢، ١٨، ٨	٨٦

وقد بينت بعض الدراسات الحديثة أن بعض هذه الغازات الخاملة يمكن له أن يدخل في تفاعل كيميائي تحت ظروف خاصة، وأول من حضرمركبًا من هذه الغازات الخاملة هو الكيميائي الكندي «نيل بارتلت» "Neil Bartlett"؛ فقد تمكن من استخدام هكسافلوريد البلاتين (PtF_6) في نزع إلكترون من المدار الخارجي للزينون وتكوين مركب ($XePtF_6$)، وهو مركب متوسط الثبات. ويوجد اليوم أكثر من مائة مركب من غازات الكريبتون والزينون على هيئة فلوريدات وكلوريدات وأكاسيد.

الهليوم:

اكتشف عام ١٨٦٨ بواسطة «يانسن» "P. Janssen" في طيف الشمس، ولهذا أطلق عليه اسم الهليوم، وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية وتعني الشمس، وقد حضر لأول مرة بواسطة «رامزي» "Ramsay" عام ١٨٩٥ بفصله من أحد المعادن الأرضية، واكتشف وجوده ضمن نواتج الانحلال الإشعاعي لعنصر الراديوم، ثم فصل بكميات كبيرة من الغاز الطبيعي في الولايات المتحدة.

وقد استخدم الهليوم في ملء البالونات أو المناطيد بدلاً من غاز الهدروجين، وتصل قوة رفعه إلى نحو ٩٢٪ من قوة رفع غاز الهدروجين، ولكنه يفضل الهدروجين في أنه غير قابل للاشتعال، كذلك استخدم الهليوم في علاج بعض أمراض التنفس، واستخدام مخلوطه مع غاز الأكسجين في أجهزة تنفس الغواصين ورواد الفضاء، كما استخدم الهليوم السائل في عمليات التوصيل الفائق.

النيون:

اكتشف عام ١٨٩٨ بواسطة «رامزي وترافرس» "W. Ramsay & M. Travers" في الغلاف الجوي للأرض بنسبة خمسة عشر جزءًا في المليون، ويستخدم النيون في ملء أنابيب الزجاج المستخدمة في الإعلانات، ولهذا فهي تسمى «أنابيب النيون»، ويوضع فيها النيون تحت ضغط مخفف، وعند حدوث تفريغ كهربائي يتوهج النيون بوهج أحمر برتقالي.

الأرجون:

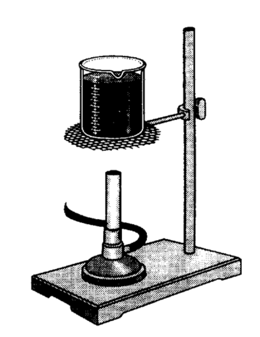
اكتشف عام ١٨٩٤ بواسطة «رامزي ورايلي»، وهو يوجد في الهواء الجوي بنسبة ٩٣٣ جزء في كل مائة ألف جزء من الهواء، كما ينتج من الانحلال الإشعاعي لعنصر البوتاسيوم٠٤، ويستخدم غاز الأرجون في صنع أنواع خاصة من المصابيح الكهربائية، وهي تعرف باسم المصابيح المملوءة بالغاز "Gas filled Lamps"، ويحيط فيها

بفتيل التنجستن جو من غاز الأرجون مما يسمح برفع درجة حرارة الفتيل بنحو ٥٠٠ °م لزيادة توهجه، دون أن يفسد المصباح.

الكريبتون والزينون:

اكتشفا عام ١٨٩٨ بواسطة «رامزي وترافرس»، ويوجد الكريبتون في الهواء الجوي بنسبة ضئيلة جدا، وقد اشتق اسمه من كلمة إغريقية تعني «الخفي». كذلك سمي الزينون بهذا الاسم الذي يعني في اللغة الإغريقية «الغريب أو الزائر» لوجوده في الهواء الجوي بنسبة لا تزيد على ستة أجزاء في كل بليون جزء من الهواء الجوي. ويستخدم كل من الكريبتون والزينون في أنابيب الفلورسنت وفي صنع المصابيح بدلاً من الأرجون، وفي أشعة الليزر وفي التصوير الضوئي فائق السرعة.





الباب العاشر

الهدروجين

(H) Hydrogen

الهـدروجين غاز فـي درجات الحـرارة العادية، عـدده الذري ١ ، ووزنه الذري ١ .

ولا يوجد غاز الـهدروجين في الغلاف الـجوي للأرض إلا بنسبة ضـئيلة جدا لا تـزيد على جـزء واحد في المـليون، ولكنـه يوجد مـتحدًا مـع غاز الأكسجين عـلى هيئة الماء الذي يملأ الـبحار والمحيطات، كمـا يوجد قدر صغـير من هذا المـاء في قشـرة الأرض قد يصل إلى نـحو ٢ ٪ على أكـثر تقدير.

تحضير الهدروجين:

كان العالم الإنجلـيزي «كافنديش» "Cavendish" هو أول من اكـتشف وجود غاز الهدروجـين عام ١٧٦٦ عندما لاحظ تصاعد غاز قـابل للاشتعال عند إذابة بعض الفلزات في الأحماض المخففة.

وتنطلق كميات كـبيرة من غاز الهدروجين عند التقـطير الإتلافي للفحم، ويحتوي غاز الإضاءة الناتج من هذه العملية على نحو ٥٠٪ بالحجم من غاز الهدروجـين، وهو يستـخلص من هذا الغـاز بالتبـريد حيث تتكـثف أغلب مكونات هذا الغاز ويتبقى الهدروجين في حالته الغازية.

وأهم طرق تحضير الهدروجين ما يلي:

١ ـ بتفاعل الفلزات مع الأحماض:

الفلزات التي تحل محل الهدروجين في الأحماض المخففة هي المغنسيوم، والألومنيوم، والحديد، والزنك، والقصدير.

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

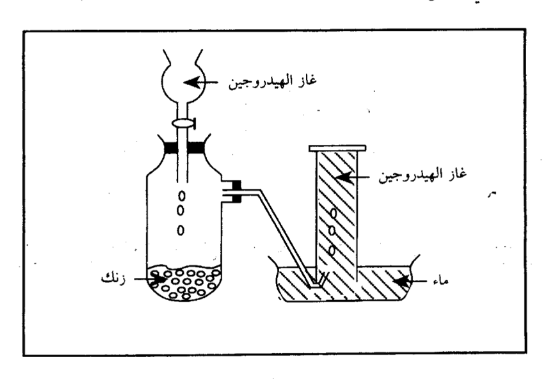
كبريتات الزنك

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

كلوريد القصديروز

أما الفلزات الأخرى مثل الفضة، والنحاس، والزئبق، فهي تذوب في الأحماض المؤكسدة مثل حمض الكبريتيك المركز، أو حمض النتريك، ولكنها لا تحل محل هدروجين الحمض، ولكنها تتأكسد مع اختزال الحمض نفسه، فيختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت، ويختزل حمض النتريك إلى أكاسيد النتروجين.

ويحضر غاز الهدروجين في المعمل بتفاعل فلز الزنك مع حمض الكبريتيك في جهاز كالمبين في شكل (١٠ - ١):



شكل (١٠ - ١)

ويعتمد تفاعل الحمض مع الزنك على وجود بعض الشوائب في الفلز، فالزنك النقي لا يذوب في حمض الكبريتيك المخفف، ولهذا فإن غاز الهدروجين الناتج من تفاعل حمض الكبريتيك مع فلز الزنك التجاري يحتوي عادة على بعض الشوائب الغازية مثل الأرسين AsH_3 أو الفوسفين PH_3، وقليل من غاز كبريتيد الهدروجين

H_2S، وغاز ثاني أكسيد الكبريت SO_2، ويمكن التخلص من هذه الشوائب بإمرار الغاز في محاليل خاصة أو في إحدى القلويات.

ويمكن زيادة نشاط الزنك النقي بتغطية سطحه بطبقة من النحاس لتكوين ما يعرف باسم «مزدوج النحاس والخارصين» "Zinc Copper Couple"، ويبلغ من نشاط هذا المزدوج أنه يتفاعل مع الماء عند درجة الغليان.

٢ ـ بتفاعل الفلزات مع القلويات:

يمكن تحضير غاز الهدروجين بتفاعل بعض الفلزات مثل الألومنيوم والزنك والسليكون مع هدروكسيد الصوديوم، وتكفي درجة الحرارة الناتجة من إذابة هدروكسيد الصوديوم الصلب في الماء لبدء التفاعل الذي يستمر نشيطًا بعد ذلك.

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2$$

ألومينات الصوديوم

$$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$

زنكات الصوديوم

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

ويمكن في هذه التفاعلات الحصول على نحو متر مكعب من غاز الهدروجين في معدل الضغط ودرجة الحرارة من نحو ٨ر٠ كيلوجرام من الألومنيوم أو نحو ٩ر٢ كيلوجرام من الزنك.

٣ ـ بتفاعل الفلزات مع الماء:

تختلف الفلزات في الطريقة التي تتفاعل بها مع الماء ومثال ذلك:

أ ـ يتفاعل الصوديوم والبوتاسيوم بشدة مع الماء حتى أن غاز الهدروجين المتصاعد قد يشتعل في هذا التفاعل، ويمكن التحكم في شدة التفاعل باستخدام ملغم الصوديوم الذي قد يحتوي على مركب مثل $NaHg_2$..

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

$$2NaHg_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Hg + 2NaOH + H_2$$

ب ـ لا يتفاعل الألومنيوم مع الماء في درجات الحرارة العادية، ولكن ملغم الألومنيوم يتفاعل مع الماء مع تكوين هدروكسيد الألومنيوم وانطلاق غاز الهدروجين.

ج ـ يشتعل المغنسيوم عند تسخينه في تيار من بخار الماء مكونًا أكسيد المغنسيوم مع تصاعد الهدروجين، ويتفاعل ملغم المغنسيوم مع الماء البارد مكونًا هدروكسيد المغنسيوم والهدروجين..

$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$$

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

د ـ يتفاعل فلز الزنك مع بخار الماء مكونًا أكسيد الزنك مع انطلاق غاز الهدروجين، أما مزدوج الزنك والنحاس الذي يحضر بغمس شريط من الزنك في محلول كبريتات النحاس، فلا يتفاعل إلا مع الماء عند درجة الغليان..

$$Zn + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2$$

$$Zn + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + H_2$$

هـ ـ يتفاعل فلز الحديد مع بخار الماء مكونًا أكسيد الحديد مع انطلاق غاز الهدروجين..

$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

وهذا التفاعل تفاعل انعكاسي، ويتوقف اتجاه التفاعل على النسبة بين كمية المادة المتفاعلة أو الناتجة؛ فعند زيادة كمية بخار الماء يسري التفاعل في الاتجاه الطردي لتكوين مزيد من الهدروجين، وعند زيادة كمية الهدروجين في وسط التفاعل يسري التفاعل في الاتجاه العكسي لاختزال أكسيد الحديد.

٤ ـ بتفاعل بعض اللافلزات مع الماء:

عند إمرار بخار الماء على الفحم المسخن إلى درجة حرارة عالية (نحو ١٠٠٠°س) يتكون خليط من غاز الهدروجين وغاز أول أكسيد الكربون..

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

ويعرف هذا الخليط باسم «غاز الماء» "Water Gas"، ويمكن فصل غاز الهدروجين منه بتبريده إلى -٢٠٠°س بواسطة الهواء المسال، وبذلك يتجمد أول أكسيد الكربون وما قد يكون به من شوائب أخرى، ويتبقى الهدروجين على هيئة غاز في حالته النقية.

وعندما لا توجد ضرورة لتنقية غاز الهدروجين الناتج في هذا التفاعل يمكن زيادة كمية بخار الماء كي تتفاعل مع أول أكسيد الكربون. ويتم هذا التفاعل عادة في وجود عامل مساعد عند ٤٠٠°م، وهو يؤدي إلى تكوين جزيء آخر من الهدروجين، وتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون..

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

ويمكن امتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء تحت الضغط وإزالة ما تبقى من أول أكسيد الكربون بامتصاصه في محلول نشادري لأحد أملاح النحاس.

٥ ـ بتفاعل الميثان مع بخار الماء:

يتفاعل الميثان مع بخار الماء عند درجة حرارة تزيد على ١١٠٠°س، وفي وجود حافز لتكوين غاز الماء، أي خليط من الهدروجين وأول أكسيد الكربون..

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

وبعد فصل غاز الهدروجين، يستخدم غاز أول أكسيد الكربون الناتج لتكوين مزيد من غاز الهدروجين بمفاعلته مع بخار الماء بالطريقة السابقة.

٦ ـ بالتحليل الكهربائي للماء:

الماء النقي لا يوصل التيار الكهربائي، ويمكن المساعدة على توصيل الماء للتيار بإضافة قليل من أحد الأحماض أو القلويات..

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2$$

ويفضل عادة استخدام إحدى القواعد مثل هدروكسيد الصوديوم عند التحليل الكهربائي للماء؛ لأن الحمض المستخدم قد يتحلل بواسطة التيار ويعطي بعض النواتج الثانوية غير المرغوب فيها، أما في وجود القواعد؛ فإن غاز الهدروجين الناتج يكون نقيا وخاليًا من الشوائب.

ويفضل عادة استخدام هدروكسيد الباريوم عند إجراء عملية التحليل الكهربائي للماء.

كذلك تتكون كميات كبيرة من غاز الهدروجين عند التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم في صناعة الصودا الكاوية.

الخواص الفيزيائية لغاز الهدروجين

الهدروجين غاز لا لون له ولا رائحة، كثافته ٠,٠٨٩٩ جم/لتر عند درجة الصفر المئوي، وتحت ضغط ٧٦٠ مليمتر زئبق، وهو بذلك يعد أخف من جميع الغازات المعروفة، ولهذا استخدم فيما مضى في ملء البالونات والمناطيد، ولكن نظرًا لقابليته للاشتعال فقد استبدل بعد ذلك بغاز الهليوم وهو أثقل قليلاً من الهدروجين، ولكنه أخف من الهواء.

ونظرًا لخفة وزن الهدروجين؛ فهو سريع الانتشار وذلك تمشيًا مع قانون جراهام للانتشار الذي ينص على أن سرعة انتشار الغاز تتناسب تناسبًا عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافته.

وغاز الهدروجين لا يذوب بسهولة في الـماء؛ فهو لا يذوب في الماء البارد عند ٨ْم إلا بنسبة ٢٪ بالحجـم فقط، بالمقارنة بغاز الأكسجيـن الذي يذوب في الماء عند هذه الدرجة بنسبة ٤٪ بالحجم.

ويمكن تحول غاز الهدروجين إلى سائل؛ وذلك بتبريده بواسطة الهواء المسال تحت الضغط، ثم السماح للغاز البارد والمضغوط بالتـمدد خلال فتحة ضيقة فتنخفض درجة حرارته عنـد تمدده، ويتحول إلـى سائل يغلي عند -٢٥٢,٨ْ، ويـستعمل الهـدروجين السائل في عمليات التبريد إلى درجـات حرارة بالغة الانخفاض، ولا يقل عنه في درجة غليـانه إلا غاز الـهليوم الـذي يغلي عنـد -٢٦٩ْس، ويمكن استـخـدام طريقة إسـالة الهدروجين في تـنقيته في وجود بعض الفـحم المنشط، فعند هذه الدرجة المـنخفضة يتحول أغلب ما به من شوائب إلى مواد صلبة.

ويعد الهدروجين الـسائل من أخف السوائل المعروفة، وتتصـل كثافته إلى ٠,٠٧، وذلك بمقارنـته بسائل الهليوم الذي تصـل كثافته إلى ٠,١٥، وكذلك ببـعض السوائل العضوية التي تزيد كثافة أخفها على ٠,٧.

ويلاحظ أن الفرق بين كثافة الهدروجين السائل، وبخاره (أي الغاز) صغير جدا حتى إنه يصعب تحديد كل من الطور السائل والبخار.

ويمكن تحويل الـهدروجين السائل إلى مادة جـامدة بتبخيره تحت ضـغط منخفض فيتحول إلى مادة متبلورة تنصهر عند -٢٥٩ْس، ويعد الهدزوجين الصلب أخف المواد المعروفة على الإطلاق؛ إذ تـصل كثافته إلى نحو ٠,٠٧٦ بالمقارنـة بالهليوم الصلب الذي تصل كثافته إلى نحو ٠,٥٣ فقط.

ويتميز الهدروجين بقابليتـه للذوبان في عديد من الفلزات، وبذلك تصبح له القدرة على النفاذ من الأغشـية الفلزية، ويعد البالديوم من أكثر الفلـزات قدرة على امتصاص غاز الهدروجين، فهـو يمتص نحو ٩٠٠ جم من الغاز تحت الضغط الـجوي المعتاد، ولكنه يطلق هذا الغاز مـرة أخرى عند تسخينه، وبذلك يمكن استخـدامه في تنقية غاز الهدروجين.

الخواص الكيميائية لغاز الهدروجين:

١ ـ الاتحاد بالأكسجين لتكوين الماء:

يحترق غاز الهدروجين في الهواء أو في جو من غاز الأكسجين مكونًا الماء..

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

ويحدث هذا التـفاعل عادة عند ٥٨٠ْس، وعنـدما يكون خليط غازي الـهدروجين والأكسجين جافا وخاليًا من آثار الماء؛ فإن التـفاعل بينهما لا يحدث مهما طال الوقت عليهما معًا، وحتى لو رفعنا درجة حرارتهما.

ويتم التفاعل بين الغازين في درجات الحرارة العادية عند وجود عامل مساعد مثل فلز البلاتين المجزأ تجزيئًا دقيقا، وسريعًا ما ترتفع درجة حرارة الخليط إلى حد يشتعل فيه الخليط بلهب واضح، وقد تصل سرعة التفاعل إلى ما يشبه الانفجار، وقد استخدمت هذه الظاهرة في صنع مصباح للإضاءة عرف باسم «مصباح دوبراينر» "Doebereiner"، تسلط فيه حزمة من غاز الهدروجين على كتلة من البلاتين الإسفنجي فتشتعل بلهب واضح في أكسجين الهواء، وقد استخدم نفس المبدأ في إشعال أبخرة البنزين أو أبخرة الكحول الميثيلي في بعض قداحات إشعال السجائر.

٢ ـ الاتحاد بالهالوجينات:

يتحد الهدروجين مع الفلور بعنف شديد حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جدا مثل حرارة الهدروجين الصلب (-٢٥٩°س)، وهي درجة الحرارة التي تقف عندها أغلب التفاعلات الكيميائية، وينفجر خليط الهدروجين والفلور عند تعريضه لضوء الشمس، ويتكون في التفاعل فلوريد الهدروجين..

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF$$

فلوريد الهدروجين

ويبلغ ميل الفلور للاتحاد بالهدروجين أنه يستطيع أن ينتزعه من جزيء الماء مع ظهور ضوء وحرارة.

ويتحد غاز الهدروجين بغاز الكلور بصورة تدريجية في الضوء المباشر، ولكن الخليط قد ينفجر بعنف عند تعريضه إلى ضوء الشمس المباشر أو عند رفع درجة حرارته، ويتكون في التفاعل كلوريد الهدروجين.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

أما اليود فيتفاعل مع الهدروجين جزئيا وببطء شديد حتى عند درجات الحرارة العالية مكونًا يوديد الهدروجين، والسبب في ذلك أنه عند هذا الدرجات العالية من الحرارة يتفكك جزء من يوديد الهدروجين المتكون إلى اليود والهدروجين مرة أخرى حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان..

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

٣ ـ التفاعل مع اللافلزات الأخرى:

يتحد غاز الهدروجين بالكبريت المنصهر مكونًا كبريتيد الهدروجين..

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

كذلك يتحد بالنتروجين مكونًا النشادر، وعادة ما يحتاج هذا التفاعل إلى رفع درجة الحرارة واستخدام الضغط (٤٠٠ْس، ١٠٠ جو)، مع استخدام عامل مساعد مثل الحديد وقليل من أكسيدي البوتاسيوم والألومنيوم، ويتكون في هذا التفاعل النشادر طبقًا للتفاعل المتزن التالي:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

ويتفاعل غاز الهدروجين مع الكربون عند درجة الاحمرار مكونًا قدرًا صغيرًا من غاز الميثان، ولكنه يكون غاز الأستيلين عند درجة حرارة القوس الكهربائي.

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$$

$$2C + H_2 \rightleftharpoons CH{\equiv}CH$$

الأسيتلين

٤ ـ الاتحاد بالفلزات:

يتحد الهدروجين مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم، وكذلك مع الكالسيوم، مباشرة مكونًا ما يعرف بالهدريدات..

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$$

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

هدريد الكالسيوم

ويعتقد أنه يتفاعل أيضًا مع بعض الفلزات الأخرى مثل البالديوم والنيكل والنحاس، ولكن هذه الهدريدات سريعة التفكك، ولهذا فهي تستخدم في عمليات اختزال المركبات العضوية مثل اختزال الإيثيلين إلي الإيثان في وجود فلز النيكل.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3.CH_3$$

إثيلين　　　　　　　　إيثان

ولا تعرف طبيعة مثل هذه الهدريدات مع الفلزات الثقيلة؛ لأنها تتغير من حالة إلى أخرى، ولهذا يعتقد أنها محاليل صلبة في الفلز نفسه، وليس لها وجود حقيقي على هيئة طور منفصل.

ويتحد الهدروجين أيضًا بالزرنيخ والأنتيمون، وعند تحضير الغاز في وجود بعض هذه الفلزات أو بعض مركباتها يتكون منها الأرسين والاستبين..

$$2As + 3H_2 \longrightarrow 2AsH_3$$ أرسين

$$2Sb + 3H_2 \longrightarrow 2SbH_3$$ استبين

٥ ـ الهدروجين كعامل مختزل:

يتفاعل غاز الهدروجين مع أغلب الأكاسيد ويختزلها إلى الفلز وبخار الماء، ومثال ذلك اختزال أكسيد النحاس..

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

وقد استخدم هذا التفاعل بواسطة العالم «دوماس» "Dumas" لتعيين تركيب الماء.

كذلك يختزل أكسيد الحديد بواسطة غاز الهدروجين إلى فلتر الحديد والماء، وهو تفاعل انعكاسي يمكن أن يسري في الاتجاهين، ويلاحظ أن النصف الأيمن لهذا التفاعل يمثل طريقة تحضير غاز الهدروجين من الحديد والماء.

$$Fe_3\,O_4 + 4H_2 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

وهناك بعض الأكاسيد التي لا يمكن اختزالها بواسطة غاز الهدروجين، ومن أمثلتها أكسيد الصوديوم، وأكسيد المغنسيوم.

كذلك هناك عوامل أخرى تطلق غاز الهدروجين، ويمكنها اختزال بعض المواد التي لا يمكن اختزالها بواسطة الغاز نفسه، ومثال ذلك أنه لا يمكن اختزال حمض النتريك بواسطة غاز الهدروجين، ولكن يمكن اختزاله بواسطة القصدير وحمض الهدروكلوريك إلى الهدروكسيلامين.

$$HNO_3 + 3Sn + 6HCl \longrightarrow H_2\,NOH + 3SnCl_2 + 2H_2O$$

كذلك يمكن اختزال جمض النتريك بواسطة الزنك وهدروكسيد الصوديوم إلى النشادر..

$$HNO_3 + 4Zn + 8NaOH \longrightarrow 4Na_2\,ZnO_2 + NH_3 + 3H_2O$$

ويطلق على الهدروجين الناتج في هذه التفاعلات اسم الهدروجين حديث التولد "Nascent Hydrogen"، وهو أكثر نشاطًا، وله قدرة عالية على الاختزال.

الأورثوهدروجين والباراهدروجين

تتكون ذرة الهدروجين من نواة تحتوي على بروتون واحد يحمل الشحنة الموجبة، ويدور حولها إلكترون واحد يحمل الشحنة السالبة، ويتكون جزيء الهدروجين بارتباط ذرتين منه معًا حيث تشترك نواتا هاتين الذرتين في جذب الإلكترونين، وبذلك يغطي مدار هذين الإلكترونين نواتي الذرتين معًا.

وقد بينت بعض الدراسات الحديثة أن نواتي هاتين الذرتين تدور كل منهما حول محورها، وينشأ عن ذلك احتمالان ؛ فإما أن تدور كل منهما حول محورها في نفس الاتجاه، أي أن اتجاه لفهما يكون متوازيًا "Parallel" كما في الأورثوهدروجين، وإما

أن تدور كل منهما في اتجاه معاكس للف النواة الأخرى، أي يكون لفهما متعاكسًا "Antiparallel" كما في الباراهدروجين.

↓H H↑ ↑H H↑

الباراهدروجين الأورثوهدروجين

ونظرًا لأن الاختلاف بين هذين النوعين يقطع فقط في طريقة لف أو دوران نواتيهما؛ فإن خواصهما الكيميائية تظل كما هي ومتشابهة تمامًا، ولكن الحرارة النوعية لكل منهما تختلف عن الأخرى حيث تكون الحرارة النوعية للباراهدروجين أعلى من الحرارة النوعية للأورثوهدروجين.

ويُعتقد أن الهدروجين العادي عند درجة حرارة الغرفة يحتوي على ثلاثة أجزاء من الأورثوهدروجين إلى جزء واحد من الباراهدروجين، وتزداد نسبة الباراهدروجين كلما انخفضت درجة الحرارة في وجود عامل مساعد، وقد تصل نسبته إلى نحو ١٠٠٪ عند درجة حرارة غليان الهدروجين السائل (-٢٥٢,٨°س)، ثم يبدأ في التحول بعد ذلك بارتفاع درجة الحرارة، إلى الأورثوهدروجين نتيجة لتكون بعض ذرات الهدروجين النشيطة كما يلي:

↑H H↓+ H↓ ⇌ ↑H + ↓H H↓

باراهدروجين ذرات نشيطة أورثوهدروجين

ويساعد على هذا التحول وجود بعض الفلزات مثل البلاتين والباريوم، وحتى الكربون المنشط له نفس التأثير.

الهدروجين الذري "Atomic Hydrogen"

ترتبط ذرتا الهدروجين المكونتان لجزيء الغاز ارتباطًا وثيقًا، حتى أنه تصعب تفكيك جزيء الهدروجين إلى الذرات المكونة لها إلا باستخدام طاقة عالية، مثل تعريض جزيئات الهدروجين إلى شرارة كهربائية، والذرات الناتجة بهذا الأسلوب تتصف بنشاطها الزائد الذي يزيد كثيرًا على نشاط الجزيئات العادية للغاز، وهي تبقى على هيئتها الذرية قدرًا من الزمن لا بأس به، وتختزل الأكاسيد وتتفاعل مع اللافلزات في درجات الحرارة العادية وتتحد بالأكسجين مكونة الماء وفوق أكسيد الهدروجين H_2O_2.

وتصل طاقة تفكك جزيئات الهدروجين إلى نحو ١٠٠,٠٠٠ كالوري؛ ولهذا فإن الذرات الناتجة لا تتحد معًا بمجرد اصطدامها بعضها ببعض؛ لأن الطاقة العالية التي استخدمت في تكوينها يجب أن يعاد امتصاصها بواسطة جسم آخر خلاف الهدروجين، ويمكن مشاهدة ذلك إذا وضعنا سلكًا من البلاتين في تيار من الهدروجين الذري، فهو سيتوهج، وقد ينصهر نتيجة لامتصاصه هذه الطاقة العالية

نظائر الهدروجين

يحتوي غاز الهدروجين العادي على ثلاثة نظائر هي الهدروجين العادي وتتكون ذرته من بروتون واحد وإلكترون واحد؛ ولذلك فإن عدده الذري ١ ، ووزنه الذري ١ أيضًا، ويعرف أحيانًا باسم بروتويوم "Protium"، ورمزه الكيميائي (H)، ويسمى النوع الثاني ديوتيريوم "Deuterium" ، وتتكون نواة ذرته من بروتون واحد ومن نيوترون واحد يدور حولهما إلكترون واحد؛ ولذلك فإن وزنه الذري ٢ ، وعدده الذري ١ ، ورمزه الكيميائي (D)، أما النوع الثالث فهو التريتيوم "Tritium" ، وتتكون نواة ذرته من بروتون واحد ومن نيوترونين، ولذلك فإن وزنه الذري ٣ ، ولكن عدده الذري ١ ، ورمزه الكيميائي (T).

ويوجد الديوتيريوم في غاز الهدروجين بنسبة ضئيلة لا تتعدى ١ : ٦٩٠٠ ، على حين يوجد به التريتيوم على هيئة آثار ضئيلة جدا لا تزيد على جزء واحد في كل عشرة آلاف جزء من الهدروجين.

سلوك غاز الهدروجين

يمكن اعتبار الهدروجين فلزا في بعض خواصه، فهو يتأين في المحاليل على هيئة أيون موجب كما في حالة الأحماض، ولكن هذا الأيون عبارة عن بروتون؛ ولذلك فإنه يتحد مع جزيء من الماء مكونًا ما يعرف بأيون الهدرونيوم "Hydronium ion".

$$H^+ + H-O-H \longrightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & O & -H \end{matrix}\right]^+$$

ويمكن كذلك اعتبار الهدروجين لافلزا فهو يشبه الهالوجينات في أنه غاز ويتفاعل مع بعض الفلزات مكونًا هدريدات يكون فيها الهدروجين على هيئة أيون سالب التكهرب كما في حالة هدريد الصوديوم Na^+H^-.

وفي أغلب الحالات يكوّن الهدروجين مركبات غير أيونية عن طريق الرابطة التساهمية كما في كثير من المركبات العضوية مثل الميثان CH_4 والإيثان C_2H_6 وغيرهما من المركبات.

استخدامات غاز الهدروجين

رغم الكمية الصغيرة من غاز الهدروجين التي توجد بالغلاف الجوي للأرض، إلا أنه من أكثر العناصر وفرة في هذا الكون، ويستخدم الهدروجين في البحوث النووية وفي هدرجة الزيوت والدهون، وفي تكوين الهدروكربونات، وفي صنع النشادر،

واختزال الخامات الفلزية، وفي غير ذلك من الأغراض الصناعية، كما يستعمل وقوداً لإطلاق الصواريخ وسفن الفضاء.

ويكون الهدروجين نحو ١٠٪ من وزن جسم الإنسان، وهو يدخل في تركيب المادة الحية، وفي تركيب الأحماض والقواعد والكحولات والكربوهدرات والبروتينات، وغيرها من المواد العضوية، كما أنه يكون مع الكربون زيت البترول الذي يعد واحداً من أهم مصادر الطاقة اليوم.





الباب الحادي عشر

مركبات الهدروجين مع الأكسجين

الماء وفوق أكسيد الهدروجين

الماء (H_2O)

يوجد الماء في حالته الحرة في البحار والمحيطات التي تغطي نحو ٧٠٪ من سطح الكرة الأرضية، كذلك توجد بعض المياه تحت سطح الأرض على هيئة المياه الجوفية التي تظهر أحيانًا على سطح الأرض على هيئة ينابيع ينطلق منها الماء والبخار، ويوجد الماء أيضًا على هيئة بخار في الهواء، وقد تصل نسبته فيه إلى نحو ٤٪ في بعض المناطق، وعندما يبرد هذا البخار يسقط على سطح الأرض على هيئة أمطار.

ويوجد الماء متحدًا في كثير من صخور الكرة الأرضية على هيئة ما نسميه بماء التبلور كما يملأ الماء خلايا الكائنات الحية من نبات وحيوان، وهو يعد الوسط الذي تجري فيه جميع التفاعلات الحيوية في أجسام هذه الكائنات.

أنواع المياه الطبيعية

أهم مصادر المياه الطبيعية هي مياه الأمطار ومياه البحار والمحيطات، ومياه الأنهار والبحيرات، ومياه الثلاجات، والمياه الجوفية. ولا تختلف هذه الأنواع في التركيب الكيميائي لمياهها، ولكنها قد تختلف في بعض محتويات هذه المياه.

أ ـ مياه الأمطار:

عندما تنخفض درجة حرارة الجو يتكثف بخار الماء الموجود بالهواء ويسقط على سطح الأرض على هيئة أمطار أو ثلج أو بَرَد "Hail" تبعًا للظروف الجوية السائدة.

وتعد مياه الأمطار من أنقى صور المياه الطبيعية، ولكنها قد تذيب بعض الغازات التي يحملها الهواء، وذلك في أثناء سقوطها خاصة في المناطق الصناعية التي تزداد في أجوائها نسبة ثاني أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكبريت، وبعض أكاسيد النتروجين، ولذلك تسقط على هذه المناطق وما حولها ما يعرف باسم الأمطار الحمضية المحملة بالأحماض الناتجة من هذه الغازات عند ذوبانها في مياه المطر، وتسبب هذه الأمطار كثيرًا من الأضرار للبيئة التي تسقط عليها؛ فهي تدمر بعض المحاصيل وتفسد مياه بعض البحيرات، وتتسبب في موت كثير من أشجار الغابات، بالإضافة إلى ما تسببه من تآكل في المباني وفي جميع الهياكل الفلزية وغيرها.

ب ـ مياه البحار والمحيطات:

تحتوي مياه البحار والمحيطات على نسبة من الأملاح الذائبة فيها تصل إلى نحو ٣,٥٪، وقد تزيد هذه النسبة على ذلك في بعض البحار المقفلة، وخاصة في المناطق الحارة والجافة التي لا تسقط فيها الأمطار.

ويكوِّن كلوريد الصوديوم نحو ٧٠٪ من كمية الأملاح الذائبة في مياه البحار والمحيطات، ويلي ذلك أملاح المغنسيوم ثم الكالسيوم والبوتاسيوم، و تحتوي مياه البحار على بعض مركبات البّروم والكبريت واليود (في الأعشاب البحرية)، وبعض مركبات البورون والسليكون (في أجسام الدياتومات) بالإضافة إلى بعض مركبات الفوسفور والباريوم والنحاس والزرنيخ والألومنيوم وبعض المركبات العضوية الناتجة من بقايا الكائنات البحرية الميتة.

وتحتوي مياه البحار والمحيطات كذلك على بعض غازات الهواء؛ مثل الأكسجين والنتروجين وثاني أكسيد الكربون، وتصل نسبة ثاني أكسيد الكربون في مياه البحار إلى نحو خمسين ضعفًا بالنسبة لوجوده في الهواء، فهو يوجد في الماء بنسبة ١,٥٪، ولاتزيد نسبته في الهواء على ٠,٠٣٪ فقط، وهو يعتبر مصدراً رئيسيا لعنصر الكربون بالنسبة للكائنات البحرية الحية.

ومياه البحار والمحيطات أكثر كثافة من المياه العذبة، وتصل كثافتها إلى نحو ١,٠٢٨ عند درجة الصفر، وتتراوح درجة حرارتها بين الصفر أو أقل قليلاً في المناطق القطبية، وبين ٢٨°س عند خط الاستواء.

جـ ـ مياه الثلاجات "Glaciers":

تتكون الثلاجات الجبلية عندما تنهار طبقات الجليد التي تغطي سفوح الجبال في المناطق الباردة، وتتحرك هذه الثلاجات ببطء على هيئة نهر من الجليد، وعندما تصل إلى منطقة دافئة ينصهر ما بها من جليد مكونًا نهرًا طبيعيا أو بحيرة من البحيرات.

أما الثلاجات القارية فهي توجد على هيئة غطاء هائل من الجليد كما في القارة القطبية الجنوبية أو في جرينلاند، وقد يصل سمك طبقات الجليد إلى ألف متر أو أكثر في بعض الأحيان. وتؤثر هذه الثلاجات في مستوى سطح مياه المحيطات، فأي زيادة في كمية ما بها من جليد يقابلها نقص مماثل في مستوى مياه المحيط، وعندما تتحرك الثلاجة القارية في اتجاه البحر تنفصل منها كتل كبيرة من الجليد تطفو فوق سطح المياه وتعرف باسم جبال الجليد العائمة، وتعد خطرًا كبيرًا على الملاحة في مثل هذه المناطق.

د ـ مياه الأنهار والبحيرات:

تعد مياه الأنهار والبحيرات من أهم مصادر المياه العذبة، وهي تحتوي على نسب صغيرة من الأملاح تتراوح بين ٥٠ ـ ١٠٠٠ جزء في المليون كما قد تحمل مياه الأنهار بعض المواد العالقة، وتنشأ الأنهار من سقوط مياه الأمطار على بعض المناطق الجبلية التي تملأ بعد ذلك الوديان أو تملأ بعض المنخفضات مكونة البحيرات.

هـ ـ المياه الجوفية:

تنشأ المياه الجوفية من تسرب بعض مياه الأمطار إلى باطن الأرض، وأغلب المياه الجوفية مياه عذبة، ولكن بعضًا منها قد يحتوي على أنواع من الأملاح تصل نسبتها إلى نحو ٢٠٠ ـ ٣٠٠ جزء في المليون، وعند وصول نسبة هذه الأملاح فيها إلى ٤٠٠ جزء في المليون؛ تصبح غير صالحة للشرب، وتعرف باسم «الماء المسوس» "Brackish Water".

وتخرج المياه الجوفية في بعض الأماكن على هيئة ينابيع، وقد يختلط فيها الماء بالبخار، وقد تستخدم بعض مياهها في العلاج الطبي لاحتواء مياهها على أملاح مثل كبريتات الصوديوم والمغنسيوم كما في «بادن بادن» بألمانيا، أو احتوائها على الكبريت كما في عين حلوان بجمهورية مصر العربية، أو تعبأ في زجاجات مثل مياه «فيشى» بفرنسا.

تركيب الماء

كان الاعتقاد السائد قديمًا أن الماء عنصر بسيط لا يمكن تحليله إلى مكونات أخرى أبسط منه، إلى أن وضح العالم الإنجليزي «كافنديش» "Cavndish" أن الماء يتكون

باتحاد حجمين من غاز الهدروجين بحجم واحد من غاز الأكسجين عندما مرر تياراً كهربائيا في الماء.

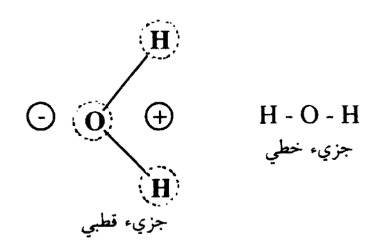
ويتكون الماء في كثير من التفاعلات الكيميائية، وخاصة في تفاعلات التعادل بين الأحماض والقواعد..

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

وهناك أكثر من نوع من جزيئات الماء فالأكسجين المعتاد قد يتحد بنظائر الهدروجين وهي الديوتيريوم والتريتيوم، وبذلك تتكون ثلاثة أنواع من الماء هي H_2O، D_2O، T_2O. كذلك هناك نظائر لغاز الأكسجين وهي (O-16)، (O-17)، (O-18)، وقد يتحد كل من هذه النظائر بنظائر الهدروجين مكونًا جزيئات جديدة من الماء.

ويحتوي الماء العادي على نسب متغايرة من هذه الجزيئات، ولكن أكثرها وجوداً في الماء هو أكسيد الديوتيريوم D_2O، وهو يوجد في الماء العادي بنسبة ضئيلة، لا تزيد على جزيء واحد من D_2O بالنسبة لكل ستة آلاف جزيء من H_2O، ولكنه يوجد في الماء بنسبة عالية عند التحليل الكهربائي للماء لمدة طويلة، ويعرف الماء المتبقي باسم الماء الثقيل، وهو يستعمل في تهدئة تفاعلات الانشطار النووي في المفاعلات النووية كما يستعمل أيضًا في بعض بحوث الكيمياء النووية.

وجزيء الماء ليس جزيئًا خطيًّا تترتب فيه الذرات الثلاث على خط واحد، ولكنه جزيء منحني لا يتطابق فيه مركز الشحنتين الموجبتين لذرتي الهدروجين مع مركز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين ويصبح بذلك مثل المغنطيس له طرف سالب وطرف موجب، ولهذا يقال أن جزيئات الماء جزيئات قطبية "Polar Molecules".



تجميع جزيئات الماء:

تؤدي الخاصية القطبية إلى حدوث تجمع لجزيئات الماء، تنجذب فيه إحدى ذرات الهدروجين في إحد الجزيئات (وهي الطرف الموجب) إلى ذرة الأكسجين في جزيء آخر (وهي الطرف السالب)، وبذلك تتكون ما تعرف باسم الرابطة الهدروجينية بين مختلف الجزيئات "Hydrogen Bond". ويزداد هذا التجمع بانخفاض درجة الحرارة، وهو يؤدي إلى ظهور بعض الصفات الشاذة للماء في كثير من خواصها الطبيعية.

H O H ..... O H H
H O H

الخواص الفيزيائية للماء

الماء سائل لا لون له ولا رائحة، وزنه الجزيئي ١٨، ويغلي عند ١٠٠°س تحت الضغط الجوي المعتاد، ويتجمد إلى جليد عند درجة الصفر المئوي، وقد استخدمت هذه الثوابت مقياسًا لدرجات الحرارة في صنع الترمومترات، وهو ما يعرف بالتدريج المئوي أو تدريج سلزيوس (نسبة إلى العالم السويدي الذي اقترح هذا التدريج ويرمز له بـ (°س).

أ - درجات الغليان والتجمد:

تختلف درجة غليان الماء باختلاف الضغط الواقع عليها فهو يغلي عند ١٠٠°س تحت ضغط ٧٦٠ مم زئبق (الضغط الجوي المعتاد ويساوي ١ جو)، ويغلي عند ١٥٠°س في خزانات البخار الخاصة ببعض القاطرات البخارية تحت ضغط عدة أجواء، ويغلي عند ٩٠°س فوق قمة جبل ارتفاعه ثلاثة كيلومترات بسبب انخفاض الضغط الجوي.

ودرجة الحرارة الحرجة للماء التي لا يمكن فوقها إسالة البخار، أي التي لا يمكن أن يوجد الماء فوقها في حالة سائلة هي ٣٧٤°س، ويصل عندها الضغط الحرج للبخار إلى ٢١٧ جو.

وتقل درجة تجمد الماء قليلاً بالضغط بمقدار ٠,٠٠٧°س لكل واحد جو.

ب ـ الكثافة:

عند خفض درجة حرارة مادة ما؛ يقل حجمها وتزداد كثافتها ويتبع الماء هذه القاعدة في حدود معينة؛ فعند خفض درجة حرارة الماء تبدأ كثافته في الزيادة حتى تصل إلى أعلى قيمة لها عندما تصل درجة حرارة الماء إلى ٤ْس، ولكن الماء يشذ عن هذه القاعدة بعد ذلك، فباستمرار خفض درجة الحرارة تبدأ كثافة الماء في النقصان حتى يتحول الماء إلى جليد، وبذلك يصبح حجم الجليد أكبر من حجم الماء، فالمتر المكعب من الماء يصبح حجمه ١,٠٨م٣ عند درجة الصفر أي عند تحوله إلى جليد.

كثافة الماء عند ١٠٠ْس ٠,٩٥٨ جم/سم٣
كثافة الماء عند ٤ْس ١,٠٠٠ جم/سم٣
كثافة الماء عند صفر ْس ٠,٩٩٩ جم/سم٣

والسبب في هذا المسلك الشاذ للماء أن جزيئات الماء وهي على هيئة جليد تكون متجمعة معًا في أوضاع ثابتة وليست لها حرية في الحركة، وعند رفع درجة الحرارة من صفر إلى ٤ْس تتفكك الروابط الهدروجينية وتصبح لهذه الجزيئات بعض الحرية في الحركة فيقترب بعضها من بعض وبذلك يقل الحجم، وترتفع الكثافة من ٠,٩٩٩ إلى ١,٠٠٠ عند ٤ْس، ثم تبدأ بعد ذلك جزيئات الماء في التباعد بعضها عن بعض برفع درجة الحرارة أكثر من ذلك ويقل تجمعها تدريجيا حتى تصل إلى ١٠٠ْس وتصبح عندها كثافة الماء ٠,٩٥٨ جم/سم٣.

جـ ـ الحرارة النوعية:

الحرارة النوعية هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة جرام واحد من الماء من ١٥ْس إلى ١٦ْس (درجة مئوية واحدة)، والحرارة النوعية للماء أعلى من الحرارة النوعية للمواد الأخرى وهي تعتبر مساوية للوحدة وتنسب إليها الحرارة النوعية لبقية المواد، فيقال أن الحرارة النوعية للحديد ٠,١١، والحرارة النوعية للزئبق ٠,٣٣، وهكذا.

والسبب في ارتفاع الحرارة النوعية للماء أن جزءًا من الحرارة الممتصة يستخدم في تفكيك الروابط الهدروجينية الموجودة بين الجزيئات المتجمعة للماء، وبذلك يستهلك قدرًا من هذه الحرارة في تحويل الجزيئات المتجمعة إلى جزيئات مفردة لها حرية في الحركة.

الحرارة الكامنة للتصعيد والحرارة الكامنة للانصهار:

يحتاج السائل إلى امتصاص قدر من الحرارة حتى يتحول من سائل إلى بخار، ويعرف هذا القدر من الحرارة بالحرارة الكامنة للتصعيد، وهي تعين عادة بكمية الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من المادة من سائل إلى بخار دون أن ترتفع درجة حرارة

هذه المادة. والحرارة الكامنة لتصعيد الماء هي ٥٣٩,٦ من السعرات، وهي أعلى بكثير من غيرها من السوائل، فالحرارة الكامنة للكحول مثلاً ٢٠٤ سعراً فقط، ولهذا يستعمل الماء في تبريد محركات السيارات وفي تدفئة المنازل.

كذلك تمتص المادة كمية من الحرارة كي تتحول من حالتها الجامدة إلى حالتها السائلة، وهي تعرف باسم الحرارة الكامنة للانصهار، وتقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتحويل جرام واحد من المادة الصلبة إلى سائل دون أن تتغير درجة حرارة هذه المادة، وهي تساوي في حالة المواد المتبلورة عدد السعرات المنطلقة عند تحول جرام واحد من المادة السائلة إلى مادة جامدة دون تغير في درجة الحرارة.

والحرارة الكامنة لانصهار الجليد إلى ماء هي ٧٩,٧١ من السعرات على أنها تساوي ٤٩ سعراً للنحاس، و٥,٤٧ سعراً للرصاص.

الصيغة الجزيئية للماء

رغم أن الماء يستخدم كسائل قياسي في تعيين درجات الحرارة والكثافة والحرارة النوعية لبقية المواد، إلا أن خواص هذا الماء تعتبر شاذة إلى حد كبير عن خواص السوائل الأخرى المشابهة له.

ومثال ذلك أن درجات غليان الماء ودرجات تجمده تزيد كثيراً على الدرجات المماثلة في حالة المركبات الأخرى التي يتراوح وزنها الجزيئي حول ١٨، مثل النشادر والميثان:

جدول (١١ - ١)

المادة	صيغتها الكيميائية	وزنها الجزيئي	درجة الغليان	درجة التجمد
الماء	H_2O	١٨	١٠٠°س	صفر°س
النشادر	NH_3	١٧	-٣٣°س	-٧٨°س
الميثان	CH_4	١٦	-١٦٠°س	-١٨٤°س

كذلك تختلف ثوابت الماء عن بعض المركبات المشابهة له في التركيب؛ مثل كبريتيد الهدروجين وسلينيد الهدروجين.

جدول (١١ - ٢)

المادة	صيغتها الكيميائية	درجة الغليان	درجة التجمد
الماء	H_2O	١٠٠°س	صفر°س
كبريتيد الهدروجين	H_2S	-٦٠°س	-٨٣°س
سلينيد الهدروجين	H_2Se	-٤٢°س	-٦٤°س

ويضاف إلى ذلك أن انكماش الماء عند رفع درجة حرارته من صفر إلى ٤°م (أي زيادة كثافته برفع درجة الحرارة في هذه الحدود)، يمثل خاصية ينفرد بها الماء وحده من بين السوائل الأخرى، كذلك فإن الحرارة النوعية للماء والحرارة الكامنة للتصعيد والحرارة الكامنة للانصهار تعد أعلى بكثير من مثيلاتها بالنسبة للسوائل الأخرى.

والسبب في ذلك هو تجمع جزيئات الماء عن طريق تكوين بعض الروابط الهدروجينية، فبخار الماء في درجات الحرارة العالية يتكون أغلبه من جزيئات مفردة H_2O، وبالقرب من درجة الغليان تظهر في البخار جزيئات متجمعة مثل$(H_2O)_2$ أو H_4O_2، أما الماء السائل فتوجد به ثلاثة أصناف من هذه الجزيئات هي H_2O، H_4O_2، H_6O_3، وتحتاج مثل هذه الجزيئات إلى طاقة كي تتفكك إلى الجزيئات المفردة H_2O، وهذا هو السبب في ارتفاع ثوابت الماء كما ذكرنا من قبل.

الماء كمذيب

يعد الماء من أفضل المذيبات على الإطلاق فهو يذيب أغلب الغازات والأملاح، وحتى المواد التي نصفها بأنها عديمة الذوبان في الماء، فإنها في حقيقة الأمر تذوب فيه، ولكن بكميات ضئيلة وغير محسوسة، كذلك فإن كثيرًا من المواد العضوية وغيرها تكوِّن فيه محاليل غروانية تبقى فيها جسيماتها معلقة في الماء، والماء هام بالنسبة للحياة، فلو أن الخلية الحية فقدت ما بها من ماء، لفقدت بالتالي كل مظاهر الحياة.

وتساعد عملية الاهتزاز الحراري للجزيئات "Thermal Agitation" على تفتيت المواد الجامدة في الماء، فهي تعمل مثل المطارق وتساعد على انتشار المادة لتكوين المحاليل، كذلك تؤدي الخاصية القطبية لجزيء الماء دورًا فعالاً في عملية الذوبان، وخاصة في حالة المواد المتبلورة، فالطرف الموجب لجزيئات الماء يجذب الأيونات السالبة، والطرف السالب من جزيئات الماء يجذب الأيونات الموجبة من البلورات، وبذلك تساعد الخاصية القطبية عملية الاهتزاز الحراري مما يزيد كثيرًا من قدرة الماء على إذابة مختلف المواد.

الخواص الكيميائية للماء

١ ـ تفكك الماء:

تتفكك جزيئات الماء جزئيا عند إمرار شرارة كهربائية في بخار الماء، وبذلك فإن خليط الهدروجين والأكسجين الناتج من عملية التفكك يبرد سريعًا في البخار ولا يجد الظروف المناسبة لإعادة تكوين جزيئات الماء، ولا تزيد نسبة التفكك على ٠٫٠٢٪ عند ١٢٠٠°س كما أن نسبة خليط الهدروجين والأكسجين الناتج لا يزيد على ١١٪ عند درجة حرارة ٢٦٠٠°س.

٢ - التفاعل مع الفلزات:

يتفاعل الماء مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم مكونًا هدروكسيد الصوديوم مع تصاعد غاز الهدروجين.

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

ويتفاعل فلتر الكالسيوم بنفس الأسلوب مكونًا هدروكسيد الكالسيوم، أما المغنسيوم والحديد والزنك فلا تتفاعل إلا مع بخار الماء، (انظر تحضير الهدروجين).

٣ - التفاعل مع اللافلزات:

يتفاعل الماء مع الهالوجينات مثل الكلور مكونًا ماء الكلور، وهو عبارة عن خليط من حمض الهدروكلوريك وحمض الهيبوكلوروز..

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow HCl + HOCl$$

ويتفاعل الماء مع هاليدات الفوسفور مكونًا أحماض الفوسفور طبقًا للمعادلات التالية:

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

حمض الفوسفوريك

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

حمض الفوسفوروز

كذلك يتفاعل الماء مع الكربون عند إمرار البخار على الفحم المسخن إلى درجة ١٠٠٠م، ويتكون في هذه الحالة غاز الماء..

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

عسر الماء

يوصف الماء بأنه «ماء عسر» "Hard Water" عند احتوائه على بعض أملاح الكالسيوم أو المغنسيوم، وهي عادة ما تكون على هيئة كربونات أو كبريتات، وهي تقلل من صلاحية الماء للشرب أو لطهو الطعام وكذلك للغسيل؛ لأنها تكوِّن مع الصابون أملاحًا شحيحة الذوبان في الماء.

ويوصف عسر الماء بأنه عسر مؤقت عند احتواء الماء على بيكربونات أو كربونات الكالسيوم أو المغنسيوم، ولذلك يوصف العسر المؤقت أحيانًا بأنه عسر الكربونات، أما النوع الثاني من عسر الماء فيوصف بأنه عسر دائم عندما يحتوي الماء على أملاح أخرى للكالسيوم والمغنسيوم مثل الكلوريدات والكبريتات أو السليكات.

إزالة عسر الماء

يمكن إزالة كل من العسر المؤقت أو العسر الدائم للماء باستخدام إحدى الطرق التالية:

١ ـ طريقة الجير وكربونات الصوديوم:

يعالج الماء بخليط من الجير وهو هدروكسيد الكالسيوم وقليل من كربونات الصوديوم، ويتفاعل الجير مع بيكربونات المغنسيوم ويحولها إلى هدروكسيد المغنسيوم عديم الذوبان، كما يتفاعل الجير مع بيكربونات الكالسيوم مكونًا كربونات الكالسيوم عديمة الذوبان..

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow MgOH\downarrow + Ca(HCO_3)_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

كذلك تساعد كربونات الصوديوم على ترسيب كربونات هذه الفلزات من أملاحها الأخرى مثل الكلوريدات والكبريتات في حالة العسر الدائم..

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

ثم تزال هذه الرواسب بالترشيح.

٢ ـ طريقة الزيوليت:

الزيوليت عبارة عن ألومينوسليكات الصوديوم وهو يعد من مواد التبادل الأيوني، فعندما تمر في خلاله المياه العسرة يتم تبادل الأيونات، فيلتقط الزيوليت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم، وتحل محلها في الماء أيونات الصوديوم، وبذلك يخرج الماء خاليًا من أيونات الكالسيوم والمغنسيوم.

$$MgSO_4 + Na_2Al_2Si_2O_8{\cdot}xH_2O \longrightarrow$$

الزيوليت $Na_2SO_4 + MgAl_2Si_2O_8{\cdot}xH_2O$

ويمكن تجديد الزيوليت بغسله بمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم فيتحول الزيوليت مرة أخرى إلى زيوليت صوديومي يمكن استخدامه مرة أخرى..

$$MgAl_2Si_2O_8{\cdot}xH_2O + 2NaCl \longrightarrow$$

$$MgCl_2 + Na_2Al_2Si_2O_8{\cdot}xH_2O$$

٣ ـ باستخدام مركبات التبادل الأيوني:

تستخدم في هذه الطريقة بوليمرات عضوية لها وزن جزيئي كبير؛ مثل بوليمر «البولي ستايرين ـ ثنائي فاينيل البنزين»، وتحتوي جزيئات بعض هذه المواد على

مجموعات نشيطة، فتحتوي الأغشية الكاتيونية على مجموعة حمض السلفونيك التي تلتقط أيونات الفلزات الموجبة من المحلول..

$$2RH + CaSO_4 \longrightarrow R_2Ca + H_2SO_4$$

ثم يعاد إمرار الماء بعد ذلك على غشاء أنيوني قد يحتوي على مجموعة الأمونيوم الرباعية؛ فتتعادل مع الحمض الناتج وتحوله إلى ماء..

$$2ROH + H_2SO_4 \longrightarrow R_2SO_4 + 2H_2O$$

ولا تحتاج مياه الأنهار إلى المعالجة بإحدى هذه الطرق؛ لأن مياهها لا تحتوي على نسب عالية من الأملاح، ولكن بعض المياه الجوفية قد تحتاج إلى مثل هذه المعالجة عند زيادة نسبة الأملاح بها.

فوق أكسيد الهدروجين Hydrogen Peroxide (H_2O_2)

تحضيره

يحضر فوق أكسيد الهدروجين بعدة طرق؛ أهمها:

١ - من فوق الأكاسيد:

وذلك بتفاعل فوق أكسيد الباريوم مع حمض الكبريتيك..

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

وترشح كبريتات الباريوم الناتجة، ثم تعادل الزيادة مع الحمض بواسطة كربونات الباريوم، ثم يركز الرشيح تحت الضغط المخلخل، ثم يقطر فوق أكسيد الهدروجين.

ويمكن استخدام فوق أكسيد الصوديوم في هذا التفاعل فيضاف فوق الأكسيد على دفعات إلى حمض كبريتيك تركيزه ٢٠٪ ومبرد في الثلج حيث تنفصل كبريتات الصوديوم الناتجة على هيئة بلورات ثم يقطر فوق أكسيد الهدروجين الناتج تحت الضغط المخلخل على هيئة محلول مركز يعرف باسم «برهدرول» "Perhydrol"..

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2\ SO_4 + H_2O_2$$

٢ - من الأحماض الفوقية:

مثل حمض فوق الكبريتيك أو حمض «كارو»، وهي تتفاعل مع الماء مكونة فوق أكسيد الهدروجين وحمض الكبريتيك..

$$H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$$

حمض كارو

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

حمض فوق الكبريتيك

الخواص الفيزيائية لفوق أكسيد الهدروجين

فوق أكسيد الهدروجين اللامائي سائل لا لون له ولا رائحة، كثافته ١,٤٦، ويغلي عند ١٥١°س (عند ٧٠°س تحت ضغط ٢٦ مم زئبق)، ويتجمد إلى بلورات لا لون لها عند -٩,٠°س، وفوق أكسيد الهدروجين له طعم معدني مر، ويسبب حروقًا للجلد.

الخواص الكيميائية لفوق أكسيد الهدروجين

١ - التفكك:

فوق أكسيد الهدروجين مركب طارد للحرارة، ولهذا ينطلق قدر كبير من الحرارة عند تفككه إلى الماء والأكسجين..

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 2 \times 23060 \ cal$$

ويتفكك فوق أكسيد الهدروجين ببطء في درجات الحرارة العادية، ولهذا يحفظ عادة في زجاجات مغطى سطحها الداخلي بالشمع لتقليل فرصة تفككه عند ملامسته للسطح القلوي للزجاج؛ لأن سرعة تفككه تزداد بواسطة القلويات أو ببعض الفلزات مثل البلاتين أو ببعض مساحيق المواد الصلبة مثل ثاني أكسيد المنجنيز، وهي تساعد على إطلاق الأكسجين، ويمكن زيادة ثبات فوق أكسيد الهدروجين ومنع تفككه بإضافة آثار من مركب الاستيانيليد $C_6H_5NHCOCH_3$ مما يجعله محتفظًا بتركيزه وقوته حتى عند درجات الحرارة العالية.

٢ ـ فوق أكسيد الهدروجين كعامل مؤكسد:

يتميز فوق أكسيد الهدروجين بأن ذرتي الأكسجين فيه مرتبطتان ببعضهما البعض بزوج من الإلكترونات على هيئة رابطة تساهمية، ولذلك يمكن أن ينحل جزيؤه معطيًا أكسجينًا نشيطًا، فيصبح عاملاً مؤكسدًا، أو يعطي هيدروجينًا نشيطًا فيصبح عاملاً مختزلاً.

$$H - O - O - H$$

ومن أمثلة خواصه المؤكسدة أنه يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم المحمض، ولذلك يمكن الكشف عنه بورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا فيتحول لونها في الحال إلى اللون الأزرق..

$$2KI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2KOH$$

كذلك يؤكسد أملاح الحديدوز إلى أملاح الحديديك.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

كما يؤكسد كبريتيد الرصاص الأسود إلى كبريتات الرصاص البيضاء..

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

ولهذا فهو يستخدم في تنظيف الصور الزيتية القديمة التي تغير لونها بسبب اتحاد غاز كبريتيد الهدروجين الموجود بالجو ببعض مركبات الرصاص الموجود بها.

كذلك يؤكسد فوق أكسيد الهدروجين حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك كما يؤكسد حمض الكبريتيك إلى حمض كارو..

$$H_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_5 + H_2O$$

٣ ـ فوق أكسيد الهدروجين كعامل مختزل:

يتصرف فوق أكسيد الهدروجين كعامل اختزال؛ لأنه قد يعطي عند تفككه هدروجينًا نشطًا نتيجة لميل ذرات الأكسجين الموجودة بجزيئه إلى الاتحاد بعضها ببعض لتكوين جزيء من الأكسجين تاركة الهدروجين النشيط.

ومن أمثلة قدرته على الاختزال، اختزاله أكسيد الفضة إلى فلز الفضة مع انطلاق غاز الأكسجين..

$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2Ag + H_2O + O_2$$

كذلك فهو يختزل غاز الكلور إلى كلوريد الهدروجين وأكسجين..

$$Cl_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2HCl + O_2$$

ويختزل الأوزون إلى ماء وأكسجين..

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2O_2 + H_2O$$

وبالرغم من أن كلا من برمنجنات البوتاسيوم وفوق أكسيد الهدروجين تعد من العوامل المؤكسدة القوية، إلا أنهما يتفاعلان معًا ويختزل كل منهما الآخر مع انطلاق غاز الأكسجين..

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

ويستفاد من الخاصية المؤكسدة لفوق أكسيد الهدروجين في عمليات التبييض أو قصر الألوان في الصناعة كما يستخدم في بعض عمليات التطهير.

٤ ـ الخاصة الحمضية:

فوق أكسيد الهدروجين له تأثير حمضي، وبذلك فإن جزيء الماء المتعادل قد اكتسب بعض الصفات الحمضية عندما أضيفت إليه ذرة أكسجين، وتبدو صفاته الحمضية في قدرته على التفاعل مع القلويات مثل هدروكسيد الصوديوم، وهو يكون معه فوق أكسيد الصوديوم والماء مثل بقية الأحماض..

$$2NaOH + H_2O_2 \longrightarrow Na_2O_2 + 2H_2O$$

ويمكن ترسيب فوق أكسيد الصوديوم على هيئة هدرات ($Na_2O_2.8H_2O$) بإضافة الكحول إلى ناتج التفاعل.

كذلك يتكون فوق أكسيد الباريوم على هيئة بلورات عند تفاعل فوق أكسيد الهدروجين مع هدروكسيد الباريوم.

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow BaO_2 + 2H_2O$$

وتختلف فوق الأكاسـيد الناتجة عن ثاني الأكاسيد في أن ذرتي الأكسـجين في فوق الأكسيد مرتبطتان معًا برابطة تساهمية كما يلي:

$Na-O-O-Na$

فوق أكسيد الصوديوم

$Ba\langle O_2 \rangle$ (حلقة: Ba مرتبط بذرتي O، وذرتا O مرتبطتان معًا)

فوق أكسيد الباريوم

$O=Mn=O$

ثاني أكسيد المنجنيز

وتقدر قوة محاليل فـوق أكسيد الهدروجين بعدد حجوم غاز الأكـسجين التي تنطلق من حجم واحد مـن فوق الأكسيد، فيـقال فوق أكسيد هدروجـين «٢٠حجم» أو «٢٥ حجم».





الباب الثاني عشر

عناصر المجموعة السابعة في الجدول الدوري

الهالوجينات (Halogens)

تضم المجموعة السابعة في الـجدول الدوري للعناصر؛ خمسة لافلزات هي: الفلـور، والكلور، والبروم، واليـود، والاستاتين، وهـي غازات في درجة الحرارة الـعادية، والعنصر الأخيـر منها وهو الاستـاتين لا يوجد إلا ضمن نواتج الانحلال الإشعاعي فقط.

وتتدرج الخواص الفيزيائية للهـالوجينات تبعًا للزيادة في وزنها الذري، ويظهر ذلك في كل مـن اللون، ودرجة الانصهار، ودرجة الغلـيان كما في الجدول التالي (١٢ - ١):

جدول (١٢ - ١)

العنصر	الحالة واللون	الوزن الذري	درجة الانصهار °س	درجة الغليان °س
الفلور	غاز أصفر باهت	١٩,٠	-٢٢٣	-١٨٧
الكلور	غاز أخضر مصفر	٣٥,٤٥٣	-١٠٢	-٣٤
البروم	سائل أحمر بني	٧٩,٩١٦	-٧	+٥٩
اليود	صلب بنفسجي	١٢٦,٩٣٢	+١١٣	+١٨٤

وتتصف جميع جزيئات الهالوجينات بـأنها ثنائية الذرات، ولكن أكثر هذه الجزيئات ثباتًا هو جزيء الفلـور الذي يحتاج إلى قدر كبير من الطـاقة يصل إلى نحو ٧٦,٠٠٠ كالوري (سعرًا) ليتفكك إلى ذرات.

$$F_2 \longrightarrow 2F - 67,000 \text{ Calories}$$

وأقل هذه الـجزيئات ثـباتًا هو جـزيء اليود الذي يحـتاج إلى نحـو ٣٥,٠٠٠ من السعرات ليتفكك إلى ذرات.

$$I_2 \longrightarrow 2I - 35,000 \text{ Calories}$$

ويطلق اسم الـهالوجينات علـى هذه العناصر، وكـان العالم الألماني «بـرزيليوس» "Berzelius" هو أول من أطلق عليها هذا الاسم عام ١٨٢٥، وهي كلمة مشـتقة من اللغة الإغريقـية، وتعني «مكونة الأملاح»؛ لأنها تتـحد بكثير من الفلزات مكـونة معها أملاحًا بطريقة مباشرة.

ويختلف ميل هـذه الهالوجينات للاتحاد بالفلزات من حـالة إلى أخرى، ويقل هذا الميل من الفـلور إلى اليود؛ فأعلاها ميـلاً للفلزات هو الفلور، وأقلها مـيلاً هو اليود، ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:

$$\underleftarrow{F>Cl>Br>I}$$

يزداد الميل للاتحاد بالفلزات في هذا الاتجاه

ويترتب علـى ذلك أن الفلور يستطيـع أن يحل محل الكلور أو البـروم أو اليود في أملاحها؛ لأنه أشد منها ميلاً للفلزات، كذلك يمكن للكلور أن يحل محل البروم، وأن يحل البروم محل اليود في أملاحه.

$$F_2 + 2KCl \longrightarrow 2KF + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2KBr \longrightarrow 2KCl + Br_2$$

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

كذلك يختلـف ميل هذه الهالوجينات للاتحـاد بالهدروجين، فأكثرها مـيلاً للاتحاد بالهدروجين هو الفلور وأقلها ميلاً هو اليود..

$$F > Cl > Br > I$$

يزداد الميل للاتحاد بالهدروجين في هذا الاتجاه ←

ويستطيع الفلور أن ينتزع الهدروجين من كل مركباته حتى من الماء، وهو يستطيع أن يتحد بالهدروجين السائل عند درجة حرارة -٢٥٣°س، وقد تصل شدة التفاعل إلى حد انفجار الخليط، مع أنه عند هذه الدرجة تتوقف أغلب التفاعلات الكيميائية الأخرى.

أما غاز الكلور فهو يتحد مع الهدروجين بعنف عند تسخين الخليط أو عند تعريضه لضوء الشمس المباشر، وناتج التفاعل هو غاز كلوريد الهدروجين، وهو ثابت إلى حد كبير؛ حتى إنه لا يتفكك عند تسخينه إلى ١٢٠٠°س.

ويتفاعل البروم مع الهدروجين دون حدوث انفجار، أما اليود فلا يتفاعل مع الهدروجين إلا إذا سخن إلى نحو ٥٠٠°س، ولا يسري التفاعل في هذه الحالة إلى نهايته، ولكن يتكون منهما خليط متزن من كل من اليود والهدروجين ويوديد الهدروجين. وينحل يوديد الهدروجين جزئيا إذا عرض لضوء الشمس المباشر، ولهذا فهو يستخدم كعامل اختزال في كثير من التفاعلات.

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$$

وتتغير هذه الصورة تمامًاعند دراسة اتحاد الهالوجينات بالأكسجين، فعلى حين يزداد ميل الهالوجينات للاتحاد بكل من الفلزات والهدروجين من اليود إلى الفلور، يزداد ميلها للاتحاد بالأكسجين في عكس هذا الاتجاه، أي أن اليود هو أكثرها ميلاً للاتحاد بالأكسجين، والفلور أقلها ميلاً للاتحاد بالأكسجين كما يلي:

$$I > Br > Cl > F$$

يزداد الميل للاتحاد بالأكسجين في هذا الاتجاه ←

ويظهر ذلك جليًا في أن اليود يمكن أكسدته بتسخينه مع حمض التريك إلى اليودات وفوق اليودات، وهو ينفرد وحده بهذه الخاصية عن كل الهالوجينات الأخرى.

الفلور (F) Fluorine

الفلور هو أول أفراد المجموعة السابعة في الجدول الدوري للعناصر، وهو غاز أصفر باهت، وزنه الذري ١٩، وعدده الذري ٩، اكتشفه «شيل» "K. Scheele" عام ١٧٧١.

ويوجد الفلور بنسبة ٠,١٪ في الصخور النارية، وأهم مصادره الفلوسبار "Fluorospar" أو فلوريد الكالسيوم CaF_2، والكرايوليت "Cryolite" أو فلوريد الصوديوم والألومنيوم Na_3AlF_6.

وقد حضر غاز الفلور لأول مرة بواسطة «مواسان» "Moissan" عام ١٨٨٦ بإمرار تيار كهربائي في خليط جاف من فلوريد الهدروجين وفلوريد البوتاسيوم في أنبوبة على شكل حرف U من البلاتين عند -٢٣°م.

الخواص الكيميائية للفلور

الفلور غاز شديد الفعالية، فهو ينتزع الهدروجين من الماء ويتفاعل مع الهدروجين السائل عند -٢٥٣°س بعنف شديد يصل إلى الانفجار، ويتحد الفلور كذلك بالكربون والفوسفور ويشعلهما، وهو يحل محل الهالوجينات الأخرى في أملاحها، كما يتحد مباشرة مع أغلب الفلزات، ولكنه لا يتحد مباشرة مع غاز الأكسجين، وليس له تأثير مباشر على الزجاج في غياب الماء.

فلوريد الهدروجين وحمض الهدروفلوريك

يتكون فلوريد الهدروجين بالاتحاد المباشر بين غاز الفلور وغاز الهدروجين، ولكن التفاعل بينهما يؤدي عادة إلى حدوث انفجار شديد، كذلك ينتزع الفلور الهدروجين من مركباته بعنف شديد، ولذلك لا تصلح هذه الطرق لتحضير فلوريد الهدروجين.

وأهم طرق تحضير فلوريد الهدروجين هي معاملة فلوريد الكالسيوم بحمض الكبريتيك..

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

وفلوريد الهدروجين سائل لا لون له يغلي عند ١٩,٥°س، ويتجمد عند -٨٣°س، وهو يذوب في الماء مكونًا حمضا قويا هو حمض الهدروفلوريك، وهو يكون مع الماء خليطًا ثابت الغليان، مثل حمض الهدروكلوريك، يحتوي على ٣٧٪ من فلوريد الهدروجين، ويغلي عند ١٢٠°س، ونظرًا لأن حمض الهدروفلوريك يهاجم الزجاج، فيجب تقطيره في معوجات من الرصاص أو الفضة، ولا يمكن تخزينه أو تعبئته في زجاجات مثل بقية الأحماض، ولهذا يعبأ عادة في أوعية من شمع السيريزين أو من المطاط.

وعند تعيين الكثافة البخارية لحمض الهدروفلوريك، وجد أنه يحتوي عند ٥٧°م على جزيئات متجمعة صيغتها H_3F_3.

وغاز فلوريد الهدروجين غاز سام، وهو يسبب الحروق، ويسبب الوفاة عند استنشاقه أو استنشاق أبخرة الحمض.

ويتحد حمض الهدروفلوريك مع الفلزات ومع أكاسيدها، والفوريدات الناتجة تشبه الكلوريدات في خواصها، مع بعض الاختلافات البسيطة، ومثال ذلك أن فلوريد الكالسيوم لا يذوب في الماء، على حين أن كلوريد الكالسيوم مادة متميعة وسهلة الذوبان في الماء، كذلك يذوب فلوريد الفضة في الماء بخلاف كلوريد الفضة عديم الذوبان في الماء.

وتوجد كثير من الفلوريدات على هيئة فلوريدات مزدوجة، وقد يتحد بعضها مع جزيء آخر من فلوريد الهدروجين مكونة فلوريدات حمضية..

$$KF + HF \longrightarrow KHF_2$$

ويتفاعل حمض الهدروفلوريك مع السليكا مكونًا رابع فلوريد السليكون..

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 4H_2O$$

ولهذا فإن حمض الهدروفلوريك يهاجم الزجاج باتحاده مع السليكا الموجودة بالزجاج، ويستعمل الحمض في الكتابة أو الرسم على الزجاج فيغطي سطح الزجاج بطبقة رفيعة من الشمع، ثم ترسم الأشكال المطلوبة على الشمع فيتعرى سطح الزجاج الذي أزيل منه الشمع ويتفاعل مع الحمض على حين يبقى سطح الزجاج المغطي بالشمع كما هو.

ويلاحظ في التفاعل السابق أن رابع فلوريد السليكون المتكون يتفاعل مع الماء ببطء، ولكن هذا التفاعل لا يؤدي إلى انحلال فلوريد السليكون إلى السليكا وفلوريد الهدروجين، ولكنه يؤدي إلى تكوين حمض يعرف باسم حمض فلوسليسيك "Flusilicic acid"..

$$SiF_4 + 4H_2O \longrightarrow 2H_2SiF_6 \quad + \quad Si(OH)_4$$

حمض فلوسليسيك   حمض سليسيك

ويكون هذا الحمض مجموعة من الفلوريدات المزدوجة مثل سليكو فلوريد الرصاص، وسليكو فلوريد البوتاسيوم.

K_2SiF_6 $PbSiF_6$

سليكوفلوريد البوتاسيوم   سليكوفلوريد الرصاص

ثاني فلوريد الأكسجين F_2O

لا يتفاعل غاز الفلور مباشرة مع غاز الأكسجين، ولكن ثاني فلوريد الأكسجين يحضر بإمرار تيار بطيء من غاز الفلور في محلول مخفف من هدروكسيد الصوديوم (٢٪).

$$2F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + F_2O$$

وثاني فلوريد الأكسجين غاز لا لون له، يتحول إلى سائل أصفر عند تبريده إلى -١٤٤,٨ْس، ثم يتحول إلى مادة صلبة عند -٢٢٤ْس، وهو يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم طبقًا للمعادلة التالية:

$$2F_2O + 4KI \longrightarrow 4I + 4KF + O_2$$

الكلور Chlorine (Cl)

الكلور غاز أخضر ضارب إلى الصفرة، عدده الذري ١٧، ووزنه الذري ٣٥,٤٥٣، اكتشفه «شيل» "Scheele" عام ١٧٧٤، ويندر وجود الكلور حرا في الطبيعة، ولكنه يوجد بنسبة ضئيلة في بعض الصخور النارية، كما يوجد على هيئة كلوريد الصوديوم في مياه البحار، ويوجد على هيئة رواسب من الملح في الأماكن المجاورة لبعض البحار الداخلية أو في قيعان البحيرات التي تبخرت مياهها كما في ستاسفورت والألزاس.

ويعد كلوريد الصوديوم الناتج من تبخير مياه البحار هو المصدر الأساسي لغاز الكلور.

تحضير غاز الكلور

١ - بأكسدة كلوريد الهدروجين بفوق الأكاسيد:

استخدم «شيل» هذه الطريقة لتحضير غاز الكلور، وذلك بأكسدة كلوريد الهدروجين على الساخن بثنائي أكسيد المنجنيز.

$$4HCl + MnO_2 \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

ويمكن تحضير الكلور بتسخين كلوريد الصوديوم مع حمض الكبريتيك في وجود ثاني أكسيد المنجنيز..

$$2NaCl + 3H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow Cl_2 + MnSO_4 + 2NaHSO_4 + H_2O$$

ولكن حصيلة غاز الكلور تكون أقل كثيراً من حصيلته في التفاعل السابق، ويمكن أيضًا أكسدة حمض الهدروكلوريك بإسقاطه من قمع فصل على برمنجنات البوتاسيوم، وهي طريقة معملية لتحضير الغاز.

$$2KMnO_4 + 3HCl \longrightarrow 3Cl_2 + 2KCl + 2MnO_2 + 4H_2O$$

ويتكون الغاز في هذه الطريقة الأخيرة على البارد.

٢ - بأكسدة كلوريد الهدروجين بأكسجين الهواء:

تعرف هذه الطريقة باسم طريقة «ديكون» "Deacon" ويخلط فيها كلوريد الهدروجين بالهواء المسخن لدرجة ٥٠٠ْم، ويمرر هذا الخليط على مادة مسامية محملة بعامل مساعد مثل كلوريد النحاسيك الذي يعمل حافزًا للتفاعل..

$$2HCl + {}^{1}/{}_{2}O_2 \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O + 14000\ \text{Calorie}$$

ويبدو من هذه المعادلة أن التفاعل انعكاسي وطارد للحرارة، ولذلك فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى حدوث التفاعل العكسي مما يقلل من حصيلة غاز الكلور الناتج.

٣ - بالتحليل الكهربائي للكلوريدات:

يحضر غاز الكلور بكميات كبيرة في الصناعة بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم، وعند استخدام محلول من كلوريد الصوديوم في الماء يتكون هدروكسيد الصوديوم بالإضافة إلى الكلور، حيث يتحد أيون الصوديوم Na^+ الناتج من التحليل الكهربائي، بالماء عند الكاثود مكونًا هدروكسيد الصوديوم، على حين يتجه أيون الكلور Cl^- إلى الآنود ويتصاعد عنده على هيئة غاز الكلور. ويراعى في هذه الطريقة أن يتم الفصل بين كل من الآنود والكاثود، حتى لا يتفاعل الكلور الناتج مع هدروكسيد الصوديوم المتكون مكونًا كلوريد الصوديوم مرة أخرى.

ويمكن إجراء عملية التحليل الكهربائي باستخدام محلول مركز من حمض الهدروكلوريك، أو باستخدام محلول من كلوريد الزنك.

ولا يمكن جمع غاز الكلور فوق الماء؛ لأنه يذوب فيه، كما لا يمكن جمعه فوق الزئبق؛ لأنه يتحد به، ويجفف غاز الكلور الناتج في الصناعة بحمض الكبريتيك، ثم يضغط لتحويله إلى سائل، ويحفظ تحت الضغط في أنابيب خاصة من الحديد.

الخواص الفيزيائية لغاز الكلور

الكلور غاز سام له رائحة نفاذة، وهو يتحول إلى سائل عند درجة حرارة الغرفة، تحت ضغط ٥ جو، ويسيل تحت الضغط الجوي المعتاد عند درجة حرارة -٣٤°س، ويتجمد إلى مادة صلبة عند -١٠٢°س، ويذوب غاز الكلور في الماء بنسبة ٢,٣٪ بالحجم عند ٢٠°س، وعند درجة الصفر المئوي يذوب في الماء ٤,٦٪ حجم من الغاز، ويطلق على المحلول الناتج اسم ماء الكلور، وعند تبريد المحلول المشبع لدرجة حرارة منخفضة، تنفصل منه بلورات من هدرات الكلور $\{Cl_2.8H_2O\}$، ولكن هذه الهدرات غير ثابتة وتنحل في درجات الحرارة التي تزيد على ٢٩°س.

الخواص الكيميائية لغاز الكلور

١ ـ التشابه مع غاز الأكسجين:

يشبه غاز الكلور غاز الأكسجين في كثير من تفاعلاته، فهو يساعد على اشتعال كثير من المواد القابلة للاشتعال في جو من الأكسجين، فتشتعل كثير من الفلزات واللافلزات في جو من غاز الكلور مكونة الكلوريدات المقابلة لها، على حين ينفجر غاز الهدروجين عند خلطه بغاز الكلور الساخن.

٢ ـ الاتحاد بالهدروجين:

يتحد غاز الكلور بغاز الهدروجين ببطء نسبيا عند درجات الحرارة العادية، ولكن خليط الغازين ينفجر عند تسخينه أو عند تعريضه لضوء الشمس المباشر، ويلاحظ أن غاز الكلور الجاف لا يتحد بغاز الهدروجين الجاف حتى لو عرض لضوء الشمس المباشر، والتفاعل بين الغازين طارد للحرارة..

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + 44000 \text{ Calories}$$

٣ ـ الاتحاد باللافلزات:

يتحد الكلور مع كثير من اللافلزات، فهو يتحد بالفوسفور الذي يشتعل فيه مكونًا نوعين من الكلوريد تبعًا لكمية الكلور المستخدمة؛ أحدهما سائل وهو ثالث كلوريد الفوسفور، والآخر صلب هو خامس كلوريد الفوسفور..

ثالث كلوريد الفوسفور $3Cl_2 + 2P \longrightarrow 2PCl_3$

خامس كلوريد الفوسفور $5Cl_2 + 2P \longrightarrow 2PCl_5$

كذلك يتحد غاز الكلور مع الكبريت مكونًا عدة كلوريدات أهمها:

$$S + Cl_2 \longrightarrow SCl_2$$

$$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$

$$S + 2Cl_2 \longrightarrow SCl_4$$

كما يتحد مباشرة مع السليكون مكونًا رابع كلوريد السليكون، ومع البورون مكونًا ثالث كلوريد البورون.

$$2Cl_2 + Si \longrightarrow SiCl_4$$

$$3Cl_2 + 2B \longrightarrow 2BCl_3$$

ويتحد غاز الكلور مباشرة مع غاز الفلور مكونًا أحادى فلوريد الكلور، وهو غاز لالون له يتحول إلى سائل عند -١٠١°س، كما يتحد بالبروم مكونًا أحادي كلوريد البروم.

$$Cl_2 + F_2 \longrightarrow 2ClF$$

$$Cl_2 + Br_2 \longrightarrow 2BrCl$$

ويمكن أن يتحد بالفلور أيضًا مكونًا ثلاثي فلوريد الكلور ClF_3، وهو سائل يغلي عند ١١°س، كذلك يتحد الكلور باليود مكونًا مركبين بلوريين هما أحادي كلوريد اليود ICl، وهو ينصهر عند ٢٧٫٥°م، وثلاثي كلوريد اليود ICl_3 الذي ينصهر عند ١٠١°س.

ولا يتحد غاز الكلور مباشرة بالكربون أو النتروجين أو الأكسجين، ولكن كلوريدات هذه اللافلزات تحضر بطرق غير مباشرة باستبدال الهدروجين بالكلور في بعض مركباتها كما يلي:

$$NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3HCl$$

$$CS_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2$$

وتختلف نواتج تفاعل غاز الكلور مع اللافلزات عن المركبات الناتجة من اتحادها بغاز الأكسجين؛ فالأكسجين يكون مع اللافلزات أكاسيد حمضية مثل CO_2، SO_2، أما الكلور فيعطي معها كلوريدات متعادلة مثل CCl_4.

٤ ـ الاتحاد بالفلزات:

يتحد غاز الكلور مباشرة مع أغلب الفلزات، ومثال ذلك:

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$ كلوريد حديديك

$$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$$ كلوريد الزنك

$$2Ag + Cl_2 \longrightarrow 2AgCl$$ كلوريد الفضة

ويحدث التفاعل بين الغاز والفلز على البارد، ولكن التفاعل قد يتوقف نتيجة لتكون طبقة عازلة من كلويد الفلز على سطح الفلز المستخدم، ويمكن التخلص من هذه الطبقة لاستكمال التفاعل بالتبخير كما في حالة كلوريد الحديديك أو بالصهر كما في حالة كلوريد الفضة. وقد يشتعل الفلز في وجود غاز الكلور إذا كان الفلز على هيئة مسحوق، ومثال ذلك اشتعال مسحوق الأنتيمون في غاز الكلور.

وتختلف نواتج تفاعل غاز الكلور مع الفلزات عن نواتج تفاعلها مع غاز الأكسجين؛ فغاز الكلور يعطي مع الفلزات كلوريدات متعادلة مثل كلوريد الصوديوم، أما الأكسجين فيعطي مع الفلزات أكاسيد قاعدية مثل أكسيد الصوديوم Na_2O الذي يعطي هدروكسيد الصوديوم عند تفاعله مع الماء.

٥ ـ تفاعلات الإضافة:

يضيف غاز الكلور إلى بعض المركبات التي لم تستكمل تكافؤها التام، ومثال ذلك إضافة الكلور إلى أول أكسيد الكربون لتكوين كلوريد الكربونيل..

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

وكذلك إضافة الكلور إلى ثاني أكسيد الكبريت لتكوين كلوريد السلفوريل..

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

ويضيف أيضًا غاز الكلور إلى بعض الروابط غير المشبعة في بعض المركبات العضوية؛ مثل الإيثلين والأسيتلين.

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$$ ثنائي كلوريد الإيثلين

$$CH\equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2\text{-}CHCl_2$$ رباعي كلوريد الأسيتلين

ويتفاعل الكلور أيضًا مع بعض كلوريدات الفلزات ذات التكافؤ المنخفض لتحويلها إلى كلوريدات عالية التكافؤ، ومثال ذلك:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

٦ - تفاعلات الاستبدال:

يحل غاز الكلور محل الـهدروجين في كثير من المركبات، ومـثال ذلك تفاعل غاز الكلور مع غاز الميثان، ويتكون في هذا التفاعـل كلور الميثيل أولاً، ثم ينتهي التفاعل في وجود زيادة من غاز الكلور بتكوين رابع كلوريد الكربون..

$$HC_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl$$ كلوريد ميثيل

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2$$ كلوريد مثيلين

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3$$ كلوروفورم

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4$$ رابع كلوريد الكربون

ويلاحظ أن المركب الأخير الناتج في هذا التفاعل - وهو رابع كلوريد الكربون - هو مركب من الـكلور والكربون فقط، ولا يمـكن تحضيره بالاتـحاد المباشر بـين الكلور والكربون.

ويحل غاز الكـلور أيضًا محل الهدروجـين في جزيء النشادر مكونـًا ثلاثي كلوريد النتروجين، وهو مركب غير ثابت وشديد الانفـجار، ولا يمكن تحضيره أيضًا بالاتحاد المباشر بين الكلور والنتروجين..

$$NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3HCl$$
ثلاثي كلوريد النتروجين

ويحل الكلور أحيانًا محل الأكسجين فـي بعض مركباته، ومثال ذلك تكوين كلوريد الكالسـيوم عند تـسخين أكـسيد الكـالسيوم لـدرجة الاحمـرار في وجود تيـار من غاز الكلور..

$$2CaO + 2Cl_2 \longrightarrow 2CaCl_2 + O_2$$

وعادة ما يتم هذا التفاعل في وجود عامل مساعد يستطيع الاتحاد بالأكسجين الناتج مثل الكربون، ومثال ذلك تفاعل الألومينا مع غاز الكلور في وجود الكربون. .

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3 + 3CO$$

أو في وجود أحد مركبات الفوسفور، كما في تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع خامس كلوريد الفوسفور لتكوين كلوريد السلفوريل. .

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

٧ ـ التفاعل مع الماء والقلويات:

قد يحل الكلور محل الأكسجين في الماء؛ وذلك عندما يذاب الكلور في قدر مكافئ من الماء، ثم يعرض المحلول بعد ذلك لضوء الشمس المباشر فيتكون كلوريد الهدروجين وينطلق غاز الأكسجين. والتفاعل ماص للحرارة ويوفر ضوء الشمس الطاقة اللازمة له كما يلي:

$$Cl_2(g)+H_2O \rightleftharpoons 2HCl(g)+{}^1/_2O_2(g)-24.360\ Caborie$$

ويتفكك ماء الكلور عادة إلى حمض الهدروكلوريك وحمض الهيبوكلوروز. .

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

ويشبه هذا التفاعل ما يحدث عند إمرار غاز الكلور في إحدى القلويات مثل هدروكسيد الصوديوم، فيتكون كلوريد الصوديوم وهيبوكلوريت الصوديوم مع ملاحظة أن التفاعل في هذه الحالة لا انعكاسي. .

$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

وعادة ما ينحل حمض الهيبوكلوروز الناتج من ماء الكلور إلى حمض الهدروكلوريك والأكسجين. .

$$2HClO \longrightarrow 2HCl + O_2$$

وقد يتحول إلى حمض الكلوريك كما في المعادلة التالية:

$$3HClO \longrightarrow 2HCl + HClO_3$$

حمض الكلوريك

٨ ـ الأكسدة بواسطة غاز الكلور:

نظرًا لأن غاز الكلور قد يحل محل الأكسجين في الماء؛ فإن الأكسجين الناتج في هذا التفاعل قد يستخدم في بعض عمليات الأكسدة، ولهذا يمكن القول بأن ماء الكلور عامل مؤكسد يمكن استخدامه في أكسدة بعض المواد؛ فهو يؤكسد حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك، ويؤكسد كبريتيد البوتاسيوم إلى كبريتات البوتاسيوم..

$$H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

$$K_2S + 4H_2O + 4Cl_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 8HCl$$

كذلك يمكن أكسدة كبريتيد الهدروجين بغاز الكلور مع ترسب الكبريت أو أكسدة يوديد الهدروجين بغاز الكلور مع انفصال اليود..

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + S$$

$$2HI + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + I_2$$

ويمكن اعتبار تحويل كلوريد الحديدوز إلى كلوريد الحديديك، أو تحول كلوريد القصديروز إلى كلوريد القصديريك بواسطة غاز الكلور على أنه تفاعل أكسدة..

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

$$SnCl_2 + Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

كذلك فإن خاصية قصر الألوان التي يتميز بها ماء الكلور تعد من أمثلة تفاعلات الأكسدة؛ حيث إن حمض الهيبوكلوروز الناتج هو عامل الأكسدة في ماء الكلور.

حمض الهدروكلوريك

يحضر حمض الهدروكلوريك بفعل حمض الكبريتيك المركز في كلوريد الصوديوم، ويتم التفاعل على خطوتين؛ فيتكون في الخطوة الأولى كبريتات الصوديوم الهدروجينية التي تتفاعل بالتسخين مع مزيد من كلوريد الصوديوم لتعطي مزيدًا من الحمض..

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + NaHSO_4$$

$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow HCl + Na_2SO_4$$

وقد استخدمت هذه الطريقة في صناعة الصودا، وعرفت باسم طريقة «لوبلان»، ويحضر الحمض حاليًا بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور الناتج بالتحليل الكهربائي في صناعة الصودا الكاوية، وبين غاز الهدروجين الناتج من التحليل الكهربائي للماء أو من صناعة البترول، ويمرر خليط الغازين فوق الفحم المنشط ثم يذاب غاز كلوريد الهدروجين الناتج في الماء ليعطي حمضًا عالي النقاوة..

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

وغاز كلوريد الهدروجين سهل الذوبان في الماء، فيذيب الحجم الواحد من الماء نحو ٥٠٠ حجم من كلوريد الهدروجين عند درجة الصفر، ونحو ٤٤٠ حجمًا منه عند ٢٠م، ويحتوي محلول الحمض المشبع على نحو ٤٢٪ من غاز كلوريد الهدروجين، ويلاحظ أن ذوبان الغاز في الماء طارد للحرارة.

وإذا سخن محلول الحمض المشبع يبدأ غاز كلوريد الهدروجين في التصاعد من المحلول بارتفاع درجة الحرارة، وعند وصول درجة الحرارة إلى ١١٠م يتوقف تصاعد الغاز من محلول الحمض، ويتقطر حمض الهدروكلوريك الذي يصل تركيزه عند هذه الدرجة إلى ٢٤, ٢٠٪ ويعرف باسم الحمض ثابت الغليان.

أما إذا استخدمنا محلولاً مخففًا من حمض الهدروكلوريك؛ فإنه يبدأ بفقد بخار الماء بارتفاع درجة حرارته، ويزداد تركيز الحمض تدريجيا حتى يصل تركيزه إلى ٢٤, ٢٠٪، وعندئذ يتقطر هذا الحمض ثابت الغليان عند ١١٠س.

وحمض الهدروكلوريك حمض قوي، وهو أقوى من حمض الكبريتيك، ولكن قابليته للتطاير تقلل من قوته؛ ولهذا يحل حمض الكبريتيك محله في ملح الطعام كما سبق ذكره.

ويذيب الحمض أغلب الفلزات مثل الزنك والحديد والقصدر مكونًا كلوريدات هذه الفلزات.

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$
$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

ويتفاعل النحاس ببطء مع الحمض مكونًا كلوريد النحاسوز، أما الفضة فلا تتفاعل مع الحمض إلا في وجود أكسجين الهواء..

$$2Cu + 2HCl \longrightarrow Cu_2Cl_2 + H_2$$
$$4Ag + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4AgCl + 2H_2O$$

وعلى الرغم من أن كلوريد الفضة لا يذوب في الماء؛ إلا أنه يذوب في الحمض المركز المستخدم في التفاعل.

أما الفلزات النبيلة مثل الذهب والبلاتين فلا تذوب في حمض الهدروكلوريك، ولكنها تذوب في خليط منه ومن حمض النتريك، وهو ما يعرف باسم الماء الملكي "Aqua Regia".

$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$

ويتفاعل حمض الهدروكلوريك مع القلويات مكونًا أملاحًا؛ فهو يتفاعل مع النشادر لتكوين كلوريد الأمونيوم، ويتفاعل مع الكربونات مع تصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون..

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$NaCO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

كذلك يتفاعل الحمض مع الأكاسيد مثل آكسيد الزنك أو أكسيد الرصاص لتكوين الكلوريدات المقابلة والماء..

$$ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

$$PbO + 2HCl \longrightarrow PbCl_2 + H_2O$$

أكاسيد الكلور والأحماض الأكسجينية

أكاسيد الكلور

بالرغم من أن غاز الكلور لا يتحد مباشرة بغاز الأكسجين؛ إلا أنه يكون معه عدة أكاسيد تحضر بطرق غير مباشرة، وهي كما يلي:

أحادي أكسيد الكلور	Cl_2O
ثنائي أكسيد الكلور	ClO_2
ثلاثي أكسيد الكلور	ClO_3 Or Cl_2O_6
سباعي أكسيد الكلور	Cl_2O_7

أحادي أكسيد الكلور "Cl_2O": غاز بني اللون ضارب إلى الصفرة، يتحول إلى سائل عند ٢٠ْ، وهو ينفجر إذا سخن، ويحضر بإمرار غاز الكلور فوق أكسيد الزئبق الأصفر عند دجة الصفر..

$$2HgO + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2O + HgCl_2.HgO$$

كلوريد الزئبقيك القاعدي

ثنائي أكسـيد الكلور "ClO_2": غاز أصفر ضارب إلى البـني، يتحول إلى سائل عند ١١ م، يحضر بتفاعل كلورات البوتاسيوم مع حمض الكبريتيك..

$$3KClO_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 3KHSO_4+2ClO_2+H_2O+HClO_4$$

وهو يذوب في الماء معطيًا حمض الكلوروز وحمض الكلوريك..

$$2ClO_2 + H_2O \longrightarrow HClO_3 + HClO_2$$

ثلاثي أكسيد الكلور: يحضر بفعل الأوزون في ثاني أكسيد الكلور..

$$ClO_2 + O_3 \longrightarrow ClO_3 + O_2$$

وهو سائل سريع التفكك، وينحل إلى الأكسجين وثاني أكسيد الكلور.

سباعي أكسيد الكلور"Cl_2O_7": يعرف أيضًا باسم أنهدريد فوق الكلوريك وهو أكثر أكاسيد الكلور ثباتًا، وهو يحضر بإضافة حمض فوق الكلوريك ببطء إلى خامس أكسيد الفوسفور عند - ١٠ْس..

$$6HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3Cl_2O_7$$

وعادة ما يترك هذا الخليط لمدة يوم عند هذه الدرجة، ثم يتم تدفئته بعد ذلك على حمام مائي، حيث يتقطر سابع أكسيد الكلور على هيئة سائل يغلي عند ٨٢ْس، ويجب الاحتراس الشديد عند تناوله حيث إنه يتفجر بالطرق. ويذوب سابع كلوريد الكلور في الماء ويتحول ببطء إلي حمض فوق الكلوريك..

$$Cl_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2HClO_4$$

الأحماض الأكسجينية للكلور

يكون الكـلور مجمـوعة من الأحمـاض الأكسجيـنية، وهي تعـرف إما في حالتـها الحرة، وإما على هيئـة أملاحها، وهي كما يلي طبقًا للزيادة فـي محتوى الحمض من الأكسجين..

جدول (١٢- ٢)

الحمــض	صيغته الكيميائية	أملاحه
الهيبوكلوروز	$HClO$	هيبوكلوريتات
الكلوروز	$HClO_2$	كلوريتات
الكلوريك	$HClO_3$	كلورات
فوق الكلوريك	$HClO_4$	فوق كلورات

حمض الهيبوكلوروز "Hypochlorous Asid":

يتكون حمض الهيبوكلوروز عند إذابة أحادي أكسيد الكلور في الماء..

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2HClO$$

كما يتكون مع حمض الهيدروكلوريك عند تفاعل غاز الكلور مع الماء..

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$$

وتتكون أملاحه عند تفاعل غاز الكلور مع القلويات..

$$2KOH + Cl_2 \longrightarrow KCl + KClO + H_2O$$

هيبوكلوريت البوتاسيوم

ومحلول حــمض الهيبــوكلوروز في الماء أصفــر اللون، وهو غير ثابــت وينحل في وجــود ضوء الــشمس إلــى حمــض الهــدروكلوريــك والأكســجيــن، أو إلى حــمض الهدروكلوريك وحمض الكلوريك..

$$2HClO \longrightarrow 2HCl + O_2$$
$$3HClO \longrightarrow 2HCl + HClO_3$$

وحمض الهيبوكلوروز عامل مؤكسد قوي ويساعد على قصر الألوان.

حمض الكلوروز "Chlorous Acid":

حضر عام ١٩١٢ بتفاعل حمض الكبريتــيك مع كلوريت الباريوم، ويتبقى الحمض في حالته الحرة بعد ترشيح كبريتات الباريوم..

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HClO_2$$

ومحلـول حمض الكلوروز فـي الماء لا لون له، وهو ينـحل بمضي الوقـت مكونًا حمض الهيبوكلوروز وحمض الكلوريك..

$$2HClO_2 \longrightarrow HClO + HClO_3$$

ويمكن الحصول على أمـلاح الحمض مثل كلوريت البوتاسيوم بتفـاعل ثاني أكسيد الكلور مع هدروكسيد البوتاسيوم، وينتج في هذا التفاعل أيضًا كلورات البوتاسيوم..

$$2KOH + 2ClO_2 \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

أما كلوريت الصـوديوم فيمكن الحصول عليـها بتفاعل ثاني أكسيـد الكلور مع فوق أكسيد الصوديوم..

$$2ClO_2 + Na_2O_2 \longrightarrow 2NaClO_2 + O_2$$

حمض الكلوريك "Chloric Acid":

يحضر حـمض الكلوريك بطريقـة مماثلة لحـمض الكلوروز وذلك بتفـاعل حمض الكبريتيك مع كلورات الباريوم..

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HClO_3$$

ويركز الحمـض بعد ترشيح كبريتـات الباريوم، تحت ضغط مخـفف وفوق حمض الكبريتيك المركز، حتى يصل تركيزه إلى نحو ٤٠٪.

وإذا ركز هذا المـحلول أكثر من ذلك، أو إذا سـخن المحلول السابـق فإن حمض الكلوريك ينحل إلى حمض فوق الكلوريك ويتصاعد ثاني أكسيد الكلور..

$$3HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

وحمض الكلوريك عامل مؤكسد قوي، وهو يشـعل الخشب عند ملامسته له، كما أنه يؤكسد كبريتيد الهدروجين إلى الكبـريت، ويؤكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريتيك..

$$4H_2S + 2HClO_3 \longrightarrow 5H_2O + Cl_2O + 4S$$

$$4SO_2 + 2HClO_3 + 3H_2O \longrightarrow 4H_2SO_4 + Cl_2O$$

حمض فوق الكلوريك "Perchloric Acid":

يعد حمض فوق الكلوريك أكثر أحماض الكلور الأكسجينية ثباتًا، ويمكن تحضيره بتقطير خليط من فوق كلورات البوتاسيوم مع حمض الكبريتيك المركز تحت ضغط مخلخل..

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HClO_4$$

ويغلي حمض فوق الكلوريك عند ١٦°س تحت ضغط ١٨مم زئبق، وهو يتحد بعنف مع الماء مكونًا عدة أنواع من الهدرات مثل:

$$HClO_4.H_2O, HClO_4 .2H_2 O, HClO_4.3H_2O$$

ويكون الحمض مع الماء خليطًا ثابت الغليان يحتوي على ٧١,٦٪ من الحمض، ويغلي عند ٢٠٣°س، وهو سائل زيتي القوام ويشبه حمض الكبريتيك.

والحمض عامل مؤكسد قوي يسبب اشتعال الورق والخشب، كما يسبب حروقًا للجلد، وقد ينفجر بشدة، ولهذا يجب الاحتراس عند استخدامه.

البروم (Br) Bromine

البروم لا فلز عدده الذري ١٥، ووزنه الذري ٩٠٩ و ٧٩، وهو سائل أحمر بني، رائحته نفاذة، ويغلي عند ٥٨,٨°س، ويتجمد إلى مادة صلبة عند -٧,٢°س، وهو أكثر كثافة من الماء؛ فتبلغ كثافته ٣,١٢ عند ٢٠°س.

والبروم سائل أكال، ولا يوجد حرا في الطبيعة، ولكن توجد مركباته بكميات صغيرة في مياه البحار، كما يوجد بكميات متوسطة في الطبقات العليا لرواسب البوتاسا على هيئة بروميد البوتاسيوم وبروميد المغنسيوم، وقد اكتشف البروم عام ١٨٢٦ بواسطة «بالارد» "A. Balard".

ويحضر بإمرار غاز الكلور في مياه البحر، كي يحل محل البروم في بروميد الصوديوم، أو بإحلال الكلور محل البروم في بروميد البوتاسيوم أو بروميد المغنسيوم..

$$Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$$

وتتم تنقية البروم الناتج من بقايا غاز الكلور إما بإضافة قدر صغير من بروميد البوتاسيوم وتقطير البروم بعد ذلك، وإما برج سائل البروم مع قليل من محلول هدروكسيد الصوديوم؛ حيث إن كلا من الكلور واليود سهل التأكسد بالنسبة للبروم.

الخواص الفيزيائية للبروم

لا يذوب البروم في الـماء إلا بنسبة صـغيرة، وهو يكون مع المـاء طبقتين؛ الـعليا منهما هي ماء البروم وتحتوي على نـحو ٣,٦٪ من البروم عند ١٠ْس، والسفلى منهما تتكون من البروم الذي يحـتوي على نسبة صغيرة من الـماء لا تزيد على ٠,٠٤٪ فقط، ويذوب البروم بسهولة في الكلوروفورم وفي الإثير.

الخواص الكيميائية للبروم

يتفاعل البروم مباشرة مع غاز الهدروجين، كما يتفاعل مع الكبريت ومع الفوسفور، ولكنه لا يتفاعل مع الـكربون أو الأكسجين أو النتروجين، وهو يتـحد بالفلزات مكونًا بروميدات تشبه الكلوريدات في خواصها..

١ - التفاعل مع الهدروجين:

يتكون بروميـد الهدروجين عند إمرار تـيار من غاز الهدروجين فـي البروم ثم إمرار الخليط الناتج فوق البلاتين المسخن لدرجة الاحمرار..

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr + 2 \times 8600 \text{ Calorie}$$

ويبدو من هـذه المعادلة أن التـفاعل طارد للحـرارة وأنه تفاعل انعكـاسي، ويمكن استكمال التفـاعل عند وجود زيادة قليلة من غاز الهدروجين لـدفع التفاعل الطردي إلى نهايتـه، ولا يتفكك غـاز بروميد الهدروجـين إلا بنسبـة ضئيلة لا تزيـد على ١٪ عند ١٢٠٠ْس.

ويتأكسد بروميـد الهدروجين بسهولة؛ فهو يتحول في وجـود الأكسجين إلى البروم والماء..

$$2HBr + O_2 \longrightarrow Br_2 + H_2O$$

ولهذا السبـب لا يمكن تحضير بروميـد الهدروجين بطريقـة مماثلة لطريقة تـحضير كلوريد الهدروجين أو فلـوريد الهدروجين - أي بتفاعل بروميد مع حـمض الكبريتيك - لأن بروميد الهدروجين الـمتكون في مثل هذا التفاعل سوف يتأكـسد سريعًا إلى البروم ويختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت..

$$2KBr + 2H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

ويمكن تحضير بروميد الهدروجين بتفاعل البروم مع ثاني أكسيد الكبريت..

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

ويمكن التخلص من حمض الكبريتيك الناتج بتقطير الخليط؛ حيث تتصاعد أبخرة حمض البروميك تاركة وراءهاحمض الكبريتيك.

كذلك يمكن تحضير بروميد الهدروجين بتفاعل البروم مع الماء في وجود الفوسفور الأحمر..

$$5Br_2 + 8H_2O + 2P \longrightarrow 10HBr + 3H_3PO_4$$

أو بتفاعل البروم مع بعض المركبات العضوية مثل النفثالين؛ حيث يحل البروم محل الهدروجين في هذه المركبات ويتكون بروميد الهدروجين..

$$C_{10}H_8 + Br_2 \longrightarrow C_{10}H_7Br + HBr$$

النفثالين

ويمكن الحصول على بروميد الهدروجين خاليًا من أبخرة البروم بإمراره على الفوسفور الأحمر.

وبروميد الهدروجين غاز لا لون له يدخن في الهواء، وهو يتحول إلى سائل عند تبريده إلى =٦٩ْس، ويتجمد عند ٨٦ْس، وهو سهل الذوبان في الماء مكونًا حمض الهدروبروميك الذي يعطي مع الماء محلولاً ثابت الغليان يحتوي على ١٨٪ من بروميد الهدروجين، ويغلي عند ١٢٥س.

٢ ـ التفاعل مع الفلزات:

يتفاعل البروم مع بعض الفلزات مباشرة مثل الحديد والقصدير، وغالبًا ما يتكون بروميد الفلز ذو التكافؤ الأعلى في هذه التفاعلات مثل بروميد القصديريك وبروميد الحديديك..

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

$$Sn + 2Br_2 \longrightarrow SnBr_4$$

وتتكون مثل هذه البروميدات أيضًا عند تفاعل حمض الهدروبروميك مع الفلزات، ولكن يغلب أن تتكون البروميدات ذات التكافؤ الأقل في هذه الحالات مثل بروميد الحديدوز وبروميد القصديروز..

$$Fe + 2HBr \longrightarrow FeBr_2 + H_2$$

$$Sn + 2HBr \longrightarrow SnBr_2 + H_2$$

وبعض البروميدات لها أهمية خاصة؛ فيستخدم بروميد البوتاسيوم في الطب مهدئًا، كما يستخدم في قياسات الأشعة تحت الحمراء، ويستخدم بروميد الفضة في التصوير الضوئي.

٣ - التفاعل مع القلويات:

يتفاعل البروم مع هدروكسيد البوتاسيوم على البارد لتكوين بروميد البوتاسيوم وهيبوبروميت البوتاسيوم..

$$Br_2 + 2KOH \longrightarrow KBr + KBrO + H_2O$$

والمحلول الناتج من التفاعل يتصف بقدرته على الأكسدة وعلى قصر الألوان، ولكنه سريعًا ما يتغير؛ حيث يتحول هيبو روميت البوتاسيوم إلى بروميد البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم..

$$3KBrO \longrightarrow 2KBr + KBrO_3$$

ويشبه هذا التفاعل تفكك هيبوكلوريت البوتاسيوم سابق الذكر، ولكن تفكك هيبوبروميت البوتاسيوم يحدث بسرعة أكبر.

ويمكن التعبير عن تكون برومات البوتاسيوم بتفاعل البروم مع هدروكسيد البوتاسيوم بمعادلة واحدة كما يلي:

$$3Br_2 + 6KOH \longrightarrow 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

أحماض البروم الأكسجينية

حمض الهيبوبروموز "HBrO":

يحضر حمض الهيبوبروموز بتفاعل البروم مع أكسيد الزئبقيك..

$$2Br_2 + HgO + H_2O \longrightarrow HgBr_2 + 2HBrO$$

ويشبه هذا التفاعل تفاعل البروم مع القلويات؛ فيتكون بروميد الزئبقيك بدلاً من بروميد البوتاسيوم، ولكن أكسيد الزئبق لا يستطيع أن يمسك بحمض الهيبوربروموز الناتج؛ فهو حمض ضعيف، ولذلك يبقى حرا بدلاً من أن يكون هيبوبروميت الزئبق.

ومحلول حمض الهيبوبروموز في الماء أصفر اللون، وهو عامل مؤكسد قوي، وقاصر للألوان، ويشبه في ذلك حمض الهيبوكلوروز.

حمض البروميك "$HBrO_3$":

يحضر حمض البروميك بإمرار البروم في هدروكسيد البوتاسيوم ثم تحويل برومات البوتاسيوم الناتجة إلى برومات الفضة بإضافة نترات الفضة، ثم ترسب الفضة بعد ذلك بواسطة ماء البروم على هيئة بروميد الفضة، ويتكون حمض البروميك..

$$3Br_2 + 6KOH \longrightarrow 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

$$KBrO_3 + AgNO_3 \longrightarrow KNO_3 + \underset{\text{برومات الفضة}}{AgBrO_3}$$

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O \longrightarrow 5AgBr + 6HBrO_3$$

كذلك يمكن تحضير حمض البروميك بفعل الكلور في ماء البروم..

$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \longrightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

ويلاحظ أن تفاعل الكلور مع الماء لتكوين حمض الكلوريك ـ محدود جدًا، وهو لايحدث تقريبًا في وجود البروم.

ويمكن تركيز حمض البروميك تحت الضغط المخلخل مثله في ذلك مثل حمض الكلوريك، ولكنه ينحل بالحرارة عند تسخينه تحت الضغط الجوي المعتاد، ويتحول إلى البروم والأكسجين؛ وذلك لأن أكاسيد البروم غير ثابتة ولا يمكن فصلها، وهو يختلف في ذلك عن حمض الكلوريك الذي ينحل إلى ثاني أكسيد الكلور كما سبق ذكره.

ويمكن اختزال حمض البروميك إلى بروميد الهدروجين بواسطة ثاني أكسيد الكبريت الذي يتحول إلى حمض كبريتيك، أو بواسطة كبريتيد الهدروجين الذي يتحول إلى الكبريت..

$$HBrO_3 + 3SO_2 + 3H_2O \longrightarrow 3H_2SO_4 + HBr$$

$$HBrO_3 + 3H_2S \longrightarrow S + 3H_2O + HBr$$

ويمكن أيضًا اختزال حمض البروميك بواسطة بروميد الهدروجين؛ حيث يتكون البروم والماء، ويعد هذا التفاعل عكس تفاعل البروم مع هدروكسيد البوتاسيوم..

$$5HBr + HBrO_3 \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

تفاعلات الإضافة والاستبدال

يستخدم الـبروم للكشف عن وجود الروابط غير الـمشبعة في المركبـات العضوية، وذلك بإضافة محـلوله في الكلوروفورم أو في رابع كلوريد الكربـون إلى محلول المادة العضوية في المذيب نفسه، فيختفي لون البروم.

$$CH_2= CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2 Br\text{-}CH_2 Br$$

ثنائي برومو إثيلين

كذلك يحـل البروم محل الهدروجـين في بعض المركـبات العضوية، ومـثال ذلك تفاعله مع البنزين لتكوين البروموبنزين..

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

برومو بنزين

ويستخدم البرومو بنزيـن في تكوين كاشف جرينيارد C_6H_5MgBr، كما يسـتخدم لتنظيم اشتعال الوقود في آلات الاحتراق الداخلي.

ويحل البروم كذلك محل الهدروجين في كبريتيد الهدروجين..

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2HBr + S$$

كما يحل محل اليود في موكباته..

$$2KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2$$

(I) Iodine اليود

اليود عنصر عدده الذري ٥٣، ووزنه الذري ١٢٦,٩٠٤٤. ويـوجد اليود على هيئة أملاحـه في مياه البـحار بكميـات صغيرة، ولكـنه يوجد بكمـيات متوسطـة في بعض الأعشاب البحريـة، كا تحتوي رواسب النترات في شيلي عـلى بعض يودات الصوديوم التي يمكن الحصول منها على كميات كبيرة من اليود.

وقد اكتشف اليود عـام ١٨١١ بواسطة العالم «كورتوا» "Courtois" عندمـا سخن مستخلصات الأعشاب البحرية مع حمض الكبريتيك ولاحظ ظهور أبخرة بنفسجية اللون تحـولت عند تـبريدهـا إلى مادة صـلبة سـوداء، وأطلق عـلى هذه المـادة اسم اليـود "Iodine" وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية، وتعني اللون البنفسجي.

تحضير اليود

١ ـ من الأعشاب البحرية:

يحتوي الرماد الناتج من حرق الأعشاب البحرية على نحو ١٪ تقريبًا من اليود، وقد تقل هذه النسبة قليلاً عن ذلك إذا زادت درجة حرارة إحراق الأعشاب عن حدها، ويستخلص الرماد الناتج بالماء ثم يركز؛ فتنفصل منه بلورات الأملاح مثل كبريتات البوتاسيوم، وكلوريد البوتاسيوم، وكلوريد الصوديوم. ويعامل المحلول المركز بعد ذلك بحمض الكبريتيك ويقطر مع ثاني أكسيد المنجنيز، وتستقبل أبخرة اليود المتصاعدة في مكثفات متعاقبة، ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية:

$$2NaI+3H_2SO_4+MnO_2 \longrightarrow I_2+2NaHSO_4+MnSO_4+2H_2O$$

ويمكن أيضًا إزاحة اليود من يوديد الصوديوم بإمرار غاز الكلور في المحلول المركز السابق..

$$2NaI + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl + I_2$$

٢ ـ من نترات شيلي:

يوجد اليود في المحاليل المركزة الناتجة من إذابة نترات شيلي (نترات الصوديوم)، على هيئة يودات الصوديوم بنسبة تصل إلى نحو ٠,٠٣٪، ويستخلص اليود من هذه المحاليل ليس بطريقة الأكسدة كما في التفاعل السابق مع ثاني أكسيد المنجنيز، ولكن عن طريق اختزالها بمركب بيكبريتيت الصوديوم..

$$2NaIO_3+5NaHSO_3 \longrightarrow I_2+2Na_2SO_4+3NaHSO_4+H_2O$$

وينقى اليود الناتج من العمليات السابقة بالتسامي مع إضافة قدر صغير من يوديد الصوديوم للتخلص من الهالوجينات الأخرى إن وجدت، وعادة ما تتسامى مع أبخرة اليود المحضرة من الأعشاب البحرية بلورات لا لون لها من سيانيد اليود ICN وهي مادة سامة وتتصاعد قبل أبخرة اليود، ولذلك يجب التخلص منها.

الخواص الفيزيائية لليود

اليود لا فلز عدده الذري ٥٣، ووزنه الذري ١٢٦,٩٠٤٤، وهو يوجد على هيئة بلورات يميل لونها إلى الأسود، ولها لمعة فلزية، وتعطي أبخرة بنفسجية اللون عند تسخينها. وتنصهر بلورات اليود مع التسامي عند ١١٣,٥°س، وتغلي عند ١٨٤,٣٥°س، ولا يذوب اليود في الماء إلا بنسبة ضئيلة جدًا تصل إلى نحو جزء في كل ٥٠٠٠ جزء من الماء، ولكنه يذوب بسهولة في ثاني كبريتيد الكربون، وفي الكلوروفورم مكونًا

محاليل بنفسجية اللون، ويذوب في الكحول وفي محلول يوديد البوتاسيوم مكونًا محاليل بنية اللون، وهو يكون مع يوديد البوتاسيوم ثلاثي يوديد البوتاسيوم أو فوق يوديد البوتاسيوم، ويعرف باسم صبغة اليود، ويستعمل مطهراً.

$$KI + I_2 \longrightarrow KI_3$$

الخواص الكيميائية لليود

١ - الاتحاد بالهدروجين:

يتحد اليود مباشرة مع الهدروجين، وذلك بخلط أبخرته بغاز الهدروجين، وإمرار الخليط في أنبوبة ساخنة، ولا يسري هذا التفاعل إلى نهايته، ولكنه يصل إلى حالة اتزان تختلف باختلاف درجات الحرارة التي يجري عندها التفاعل..

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) + 2 \times 6400 \text{ Calories}$$

ويلاحظ أن التفاعل طارد للحرارة، ولذلك يزيداد معدل التفاعل العكسي بارتفاع درجة الحرارة، أي يتفكك يوديد الهدروجين إلى عناصره بزيادة درجة الحرارة، ومثال ذلك أنه يتفكك بنسبة ١٨٪ عند ٣٠٠ْس، وبنسبة ٢٤٪ عند ٥٠٠ْس، ونظراً لأن التفاعل يتم دون تغير في الحجم؛ فإن الضغط ليس له تأثير على حالة الاتزان.

ولا يمكن تحضير يوديد الهدروجين بتفاعل حمض الكبريتيك مع يوديد البوتاسيوم؛ لأن يوديد البوتاسيوم الناتج في التفاعل سريعًا ما يتأكسد إلى اليود، ويختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت..

$$2KI + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2KHSO_4 + I_2 + SO_2 + 2H_2O$$

ويمكن تحضير يوديد الهدروجين باختزال اليود بكبريتيد الهدروجين..

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2HI + S$$

أو باختزال اليود بواسطة الفوسفور الأحمر في وجود الماء مع التسخين..

$$10I_2 + P_4 + 16H_2O \longrightarrow 20HI + 4H_3PO_4$$

ويوديد الهدروجين غاز لا لون له، يدخن في الهواء، ويتحول إلى سائل كثيف تصل كثافته إلى ٢,٨ عند تبريده إلى -٣٦ْس، ويتحول إلى مادة صلبة عند -٥١ْس، ويذوب يوديد الهدروجين بسهولة في الماء مكونًا حمض الهدرويوديك، ويُكوِّن حمض

الهدرويوديك محلولاً ثابت الغليان في المــاء يحتوي على ٥٨٪ من يوديد الهدروجين، ويغلي عند ١٢٧ْس.

ويوديد الهدروجـين عامل اختزال قوي، ويـظهر ذلك بوضوح في اختـزاله لحمض الكبريـتيك إلى ثاني أكـسيد الكبريـت كما سبق ذكـره، وتستعمـل المحاليل الـمركزة لحمض الهـدرويوديك في اختزال كثير مــن المركبات مثل الكحـولات، وعادة ما يتم التفاعل في أنابيب مغلقة حتى لا يتطاير غاز يوديد الهدروجين.

ويمكن تمـثيل تفاعل الاختـزال في حالة الكحولات بالمـعادلات التالية باعـتبار أن التـفاعل يتـضمن تكـوين اليوديـد أولاً الذي يختـزل بواسطة يوديـد الهدروجـين إلى الهدروكربون مع انفصال اليود:

$$ROH + HI \longrightarrow RI + H_2O$$
$$RI + HI \longrightarrow RH + I_2$$

ويساعـد وجود الفوسـفور في إتمام تفـاعل الاختزال؛ لأنه يـتحد مع اليــود الناتج ويؤدي إلى استكمال التفاعل.

٢ ـ الاتحاد باللافلزات:

يتحد اليود مباشرة بـالكلور مكونًا أحادي كلوريد اليود ICl، وثلاثي كلوريـد اليود ICl_3، كما يتحد بالبروم مـكونًا أحادي بروميد اليود IBr فقط، ولكنه يتـحد بالفلور مكونًا خماسي فلوريد اليود IF_5، وسباعي فلوريد اليود IF_7.

ويتحد اليود كذلك بالفوسـفور مكونًا ثلاثي يوديد الفوسفور PI_3، ورباعي يــوديد الفـوسفـور P_2I_4، ولكنه لا يتحد مـباشرة بالأكسجين، ومع ذلك يـكون معه بعض الأكاسيد التي تحضر بطرق غير مباشرة، ومنها ثاني أكسيد اليود IO_2، وخماسي أكسيد الـيــود I_2O_5، كذلك لا يتحد الـيود مباشرة مع الكربون أو النتـروجين؛ ولكنه يحل محل الهدروجين في النشادر مكونًا يوديد النتروجين، وهو مركب شديد الانفجار.

٣ ـ الاتحاد بالفلزات:

يشبه اليود الكلــور في هذا المجال؛ فهو يتحد مع الفلزات مـباشرة مكونًا يوديدات تشبه الكـلوريدات في خواصها، ولكن بـعض هذه اليوديدات قد يكون ملـونًا، ومثال ذلك أنه عند تقلـيب اليود مع الزئبق يتكون يوديـد الزئبقوز Hg_2I_2 على هـيئة قـشور خضـراء على سطح الزئبق، وفـي وجود زيادة من اليود يـتكون يوديد الزئبـقيك HgI_2 وهو أحمر اللون..

$$2Hg + I_2 \longrightarrow Hg_2I_2$$
$$Hg + I_2 \longrightarrow HgI_2$$

ويتحد اليود بالفلز في مثل هذه اليوديدات الملونة برابطة تساهمية بدلاً من الرابطة الأيونية في الحالات الأخرى مثل يوديد البوتاسيوم. .

$$K^+ I^- \qquad I:Hg:I$$

ويتحد اليود بالنحاس مكونًا يوديد النحاسوز فقط، ومن المعتقد أن يوديد النحاسيك إذا تكون في أثناء التفاعل؛ فهو ينحل في الحال إلى يوديد النحاسوز واليود. .

$$2CuI_2 \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

يوديد النحاسيك يوديد النحاسوز

ويختلف اليود عن الكلور في أنه يكون فوق يوديدات، ومثال ذلك فوق يوديد البوتاسيوم. .

$$KI + I_2 \longrightarrow KI_3$$

٤ ـ التفاعل مع القلويات:

يتفاعل اليود مع القلويات مثل هدروكسيد البوتاسيوم على البارد مكونًا خليطًا من يوديد البوتاسيوم ومن هيبويوديت البوتاسيوم. .

$$I_2 + 2KOH \longrightarrow KI + KIO + H_2O$$

ويختلف هذا التفاعل عن التفاعل المماثل في حالة غاز الكلور؛ فالتفاعل في هذه الحالة تفاعل انعكاسي، أي أن اليود لا يتفاعل كله مع القلوي، كما أن التفاعل قد يؤدي إلى تكوين اليودات KIO_3 حتى على البارد. .

$$3I_2 + 6KOH \longrightarrow 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

٥ ـ الخواص المؤكسدة لليود:

يعد اليود عاملاً مؤكسدًا قويا، وإن كان أقل قوة من الكلور إلى حد ما، وهو يؤكسد كبريتيد الهدروجين إلى الكبريت. .

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2HI + S$$

كما يزيل الصوديوم من المركبات المحتوية على المجموعة [-SNa] ويحولها إلى ثنائي الكبريتيد [-S-S-]، ومثال ذلك تفاعله مع ثيوكبريتات الصوديوم وتحويلها إلى تراثيونات الصوديوم. .

$$\begin{matrix} NaSO_3.S.Na \\ NaSO_3.S.Na \end{matrix} + I_2 \longrightarrow 2NaI + \begin{matrix} NaSO_3.S \\ NaSO_3.S \end{matrix}$$

ثيوكبريتات الصوديوم ... تتراثيونات الصوديوم

ويشبه هذا تفاعل الكلور مع منجنات البوتاسيوم وتحويلها إلى برمنجنات البوتاسيوم..

$$Cl_2 + 2K_2MnO_4 \longrightarrow 2KCl + KMnO_4$$

أكاسيد اليود وأحماضه الأكسجينية

ثنائي أكسيد اليود "IO_2":

يتكون ثنائي أكسيد اليود الذي يرمز له أحيانًا بالرمز I_2O_4 بصحن اليود مع حمض النتريك المركز (كثافته ١,٥)، ويتكون الأكسيد على هيئة مسحوق أصفر غير متبلور ينحل عند تسخينه إلى ١٨٠°م إلى اليود وخماسي أكسيد اليود..

$$4I_2O_4 \longrightarrow 2I_2 + 2I_2O_5 + 3O_2$$

ولكنه يتفاعل مع الماء عند درجة الغليان مكونًا حمض اليوديك مع انفصال اليود. كذلك يتصرف كقاعدة عند تفاعله مع حمض الكبريتيك، وعند تبريد خليط التفاعل بينه وبين الحمض المركز تنفصل بلورات من الكبريتات $(IO_2)H_2\ SO_4$.

خماسي أكسيد اليود "I_2O_5":

يعرف أيضًا باسم انهدريد اليوديك؛ لأنه يتكون عند تسخين حمض اليوديك فوق ٢٠٠°م، وهو عبارة عن مسحوق غير متبلور أبيضً اللون ينحل إلى اليود والأكسجين إذا سخن فوق ٣٠٠°س..

$$2I_2O_5 \longrightarrow 2I_2 + 5O_2$$

كما أنه يؤكسد أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون إذا سخن الخليط عند ١٥٠°س.

$$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$$

حمض الهيبويودوز "HIO":

يتكون حمض الهيبويودوز بتفاعل أكسيد الزئبقيك مع اليود المعلق في الماء، ويتكون في هذا التفاعل يوديد الزئبقيك..

$$2I_2 + HgO + H_2O \longrightarrow HgI_2 + 2HIO$$

وتحضر أملاحه بتفاعل اليود مع القلويات كما سبق ذكره.

حمض اليوديك "HIO_3":

يحضر حمض اليوديك بتفاعل اليود مع حمض النتريك..

$$3I_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

كما يحضر بأكسدة اليود بماء الكلور..

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 10HCl + 2HIO_3$$

ويمكن التخلص من حمض الهدروكلوريك الناتج برج المحلول مع أكسيد الفضة لترسيبه على هيئة كلوريد الفضة.

كذلك يمكن تحضيره بتفاعل حمض الكبريتيك مع يودات الباريوم..

$$Ba(IO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HIO_3$$

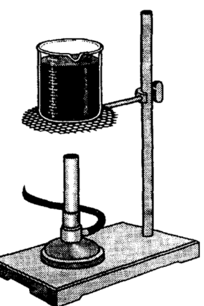
ويتم التخلص من كبريتات الباريوم بالترشيح.

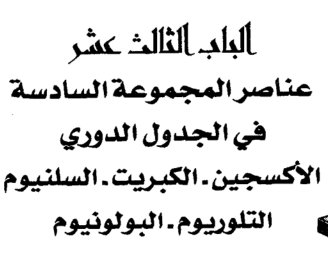
وحمض اليوديك مادة متبلورة سهلة الذوبان في الماء، وهو حمض أحادي القاعدية، وهو يكون أملاحًا متعادلة مثل يودات البوتاسيوم KIO_3 وأملاحًا حمضية مثل يودات البوتاسيوم الهدروجينية $KH(IO_3)_2$ أو $(KH_2)(IO_3)_3$، وعند تسخينه إلى ٢٠٠ْس يتحول إلى أنهدريد اليوديك I_2O_5.

حمض فوق اليوديك "HIO_4":

يحضر حمض فوق اليوديك $HIO_4.2H_2O$ بالأكسدة الإلكتروليتية لحمض اليوديك، ولا يعرف الحمض اللامائي، ويمكن تحضير فوق يودات البوتاسيوم بنفس الطريقة من يودات البوتاسيوم، وتعرف أملاحه مثل يودات البوتاسيوم KIO_4، K_3IO_5، المشتقة من الحمض $HIO_4.H_2O$، K_5IO_6 المشتقة من الحمض $HIO_4.2H_2O$.







الباب الثالث عشر
عناصر المجموعة السادسة في الجدول الدوري
الأكسجين ـ الكبريت ـ السلنيوم التلوريوم ـ البولونيوم

العناصر الأربعة الأولى من هذه المجموعة ـ وهي الأكسجين، والكبريت والسلنيوم، والتلوريوم ـ لا فلزات، أما العـنصر الخامس ـ وهو البولونيوم ـ فهو عنصر فلزي مشع، والأكسجـين غاز ينتشر وجوده في الغلاف الجوي، أما الكـبريت والسلـنيوم والتلوريـوم فهي مواد جـامدة في درجـات الحرارة العادية.

وتحتوي المدارات الخارجية لذرات هـذه العناصر على ستة إلكترونات، وتتوزع إلكتروناتها على المدارات الأخرى كما في الجدول التالي: (١٣-١)

جدول (١٣ - ١)

العنصر	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
الأكسجين	٢، ٦	٦
الكبريت	٢، ٨، ٦	١٦
السلنيوم	٢، ٨، ١٨، ٦	٣٤
التلوريوم	٢، ٨، ١٨، ١٨، ٦	٥٢
البولونيوم	٢، ٨، ١٨، ٣٢، ١٨، ٦	٨٤

وهذه العناصر فـي أغلب مركباتها ثنائـية التكافؤ، وتعطي في محـاليلها أيونات سالبـة مثل أيون الكبريـتيد S^{2-}، وأيون السـلنيـد Se^{2-}، وأيـــون التلوريد Te^{2-}.

الأكسجين والأوزون

الأكسجين Oxygen (O_2)

يعد الأكسجين من أكثر العناصر انتشارًا على سطح الكرة الأرضية، فهو يوجد على هيئته الحرة في الهواء وتصل نسبته فيه إلى نحو ٢٠,٩٪ بالحجم، أو ٢٣٪ بالوزن، كما يوجد متحدًا مع الهيدروجين في الماء، وتصل نسبته فيه إلى نحو ٨٦٪، كما يوجد على هيئة أكاسيد ومركبات متنوعة في قشرة الأرض، وبذلك تصل نسبته في كل من الغلاف الجوي ومياه المحيطات وتربة الأرض إلى ما يقرب من ٥٠٪.

وقد اكتشف وجود غاز الأكسجين عام ١٧٧١ بواسطة الكيميائي السويدي «شيل» "Scheele" ووصفه بأنه غاز تتوهج فيه الأجسام المشتعلة، ثم حضّره العالم الإنجليزي «بريستلي» "Priestley" عام ١٧٧٤، بتسخين أكسيد الزئبق، وأطلق عليه لافوازييه بعد ذلك اسم الأكسجين، أي مكون الأحماض لأن الأحماض المعروفة في ذلك الحين كانت كلها تحتوي على الأكسجين.

طرق تحضير غاز الأكسجين:

١ - **من الهواء الجوي**: يمكن الحصول على غاز الأكسجين بإسالة الهواء الجوي بالضغط والتبريد إلى - ٢٠٠° م، ثم السماح للهواء المسال بالتبخر بصورة تدريجية فيغلي الأكسجين السائل عند -١٨٣° متحولاً إلى غاز تصل درجة نقاوته إلى ٩٩٪ ويمكن تعبئته في أسطوانات من الصلب.

٢ - **بتفكك أكاسيد الفلزات**: تختلف أكاسيد الفلزات في سلوكها تجاه درجات الحرارة؛ فالفلزات النبيلة مثل الفضة تتفكك أكاسيدها عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية، وبذلك يمكن تحضير غاز أكسجين عالي النقاوة بتسخين أكسيد الفضة:

$$2Ag_2O \longrightarrow 4Ag + O_2$$

ويتصرف أكسيد الزئبق بنفس الأسلوب، فعند تسخين الزئبق إلى درجة حرارة تقترب من درجة غليانه في تيار من الهواء، يتحد الزئبق بأكسجين الهواء مكونًا أكسيد الزئبق، الذي سريعًا ما ينحل بعد ذلك عند تسخينه إلى درجة حرارة أعلى من ذلك مطلقًا الأكسجين، وكان هذا التفاعل هو الذي أدى إلى اكتشاف غاز الأكسجين بواسطة «بريستلي».

$$2HgO \rightleftharpoons 2Hg + O_2$$

وقد أعاد «لافوازييه» استخدام هذا التفاعل لإثبات أن عملية الاحتراق تعتمد على امتصاص غاز الأكسجين من الهواء بواسطة المادة المحترقة.

وهناك أكاسيد مثل أكاسيد الفلزات القلوية (K_2O , Na_2O)، وأكسيد المغنسيوم (MgO) لا تنحل أو تتفكك بالحرارة.

٣ - **بتفكك فوق الأكاسيد**: تتفكك بعض فوق الأكاسيد بالحرارة كما يتفكك بعضها الآخر في وجود الماء أو في وجود الأحماض:

أ - **التفكك بالحرارة**: حصل «شيل» على غاز الأكسجيين بتسخين ثاني أكسيد المنجنيز عند درجة حرارة عالية:

$$3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$$

ويتضح من هذه المعادلة أن ناتج التفاعل هو أيضًا أكسيد يشبه أكسيد الحديديك Fe_3O_4.

ويتفكك فوق أكسيد الرصاص أيضًا بالحرارة مكونًا الليثارج:

$$2PbO_2 \longrightarrow \underset{\text{الليثارج}}{2Pbo} + O_2$$

ويمكن استخدام أكسيد الرصاص الأحمر (السلقون) Pb_3O_4 في هذا التفاعل، وذلك بتسخين الليثارج في الهواء عند ٤٥٠°س لتكوين الأكسيد الأحمر، ثم رفع درجة الحرارة إلى ٥٥٠°س لتفكيك هذا الأكسيد الأحمر إلى الليثارج والأكسجين مرة أخرى.

$$PbO + O_2 \underset{550^\circ}{\overset{450^\circ}{\rightleftharpoons}} Pb_3O_4$$

ويتفكك فوق أكسيد الباريوم أيضًا بالحرارة، ويتكون فوق أكسيد الباريوم بتسخين أكسيد الباريوم (الباريتا) عند ٥٠٠° س، ثم ينحل بعد ذلك عند بلوغ درجة الحرارة إلى نحو ٨٠٠° س.

$$2BaO_2 \underset{500^\circ}{\overset{800^\circ}{\rightleftharpoons}} 2BaO + O_2$$

وقد استخدمت هذه الطريقة مدة ما لتحضير غاز الأكسجين في الصناعة، وعرفت باسم «طريقة برين» "Brin Process"، وتضمنت تسخين أكسيد الباريوم في تيار من الهواء تحت الضغط عند ٧٠٠° س، ويتم التحكم في اتحاد الأكسجين مع الباريتا، أو انطلاقه من فوق الأكسيد المتكون بتغيير الضغط فقط، ويحتوي الأكسجين الناتج من هذه الطريقة على نحو ٩٦٪ من الأكسجين، ونحو ٤٪ من النتروجين الناتج من الهواء.

ب ـ التفكك في وجود الأحماض: تتفكك بعض فوق الأكاسيد في وجود الأحماض، ومثال ذلك تفكك فوق أكسيد المنجنيز في وجود حمض الكبريتيك طبقًا للمعادلة التالية:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

ولا يصلح استخدام حمض الهيدروكلوريك في هذا التفاعل؛ لأن ناتج التفاعل في هذه الحالة هو غاز الكلور.

ج ـ التفكك في وجود الماء: تتفاعل بعض فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الصوديوم مع الماء وينطلق منها غاز الأكسجين.

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2$$

فوق أكسيد الصوديوم

وقد استخدم هذا التفاعل مدة ما في تجديد الهواء في الأماكن المغلقة؛ فهو يطلق غاز الأكسجين في الهواء، ويمتص منه غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج من التنفس بواسطة القلوي الناتج في التفاعل.

٤ ـ **بتفكك الأملاح:** تنحل بعض الأملاح مثل نترات البوتاسيوم عند تسخينها، وهي تطلق غاز الأكسجين وتتحول إلى نتريت البوتاسيوم:

$$2KNO_3 \longrightarrow O_2 + 2KNO_2$$

نتريت البوتاسيوم

كذلك تتفكك كلورات البوتاسيوم عند تسخينها إلى درجة الانصهار، أي عند ٣٧٠°س، وهي تتحول إلى خليط من كل من كلوريد البوتاسيوم ، وفوق كلورات البوتاسيوم . وعند رفع درجة حرارة هذا الخليط إلى ٤٠٠°س تفقد فوق الكلورات الأكسجين وتتحول إلى الكلوريد .

$$4KClO_3 \xrightarrow{370^\circ} KCL + 3KClO_4$$

فوق كلورات البوتاسيوم

$$KClO_4 \xrightarrow{400^\circ} KCl + 2O_2$$

ويتم هذا التفاعل عند درجة حرارة ٢٤٠°س في وجود قليل من ثاني أكسيد المنجنيز، ولهذا يحضر الأكسجين في المعمل بتسخين كلورات البوتاسيوم مع قليل من ثاني أكسيد المنجنيز .

وتتفكك أيضًا برمنجنات البوتاسيوم عند تسخينها تسخينًا هينًا مكونة منجنات البوتاسيوم والأكسجين .

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

ويتفكك مسحوق قصر الألوان عند تسخينه وحده معطيا غاز الكلور ، ولكنه يعطي غاز الأكسجين عند تسخين محلوله مع أحد أملاح الكوبالت عند ٧٠ - ٨٠ °م .

$$\underset{\text{مسحوق قصر الألوان}}{2\,CaOCl_2} \xrightarrow[\text{salt}]{\text{CO}} 2CaCl_2 + O_2$$

أما ثاني كرومات البوتاسيوم فلا تنحل وحدها بالحرارة ، ولكنها تتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز وتطلق الأكسجين .

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2CrSO_4 + 3H_2O + 2O_2$$

٥ ـ **بالتحليل الكهربائي للماء** : يمكن تحضير كل من الأكسجين النقي والهدروجين النقي بالتحليل الكهربائي للماء في وجود قليل من هدروكسيد الباريوم للمساعدة على توصيل التيار الكهربائي (انظر الهدروجين).

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

الخواص الفيزيائية لغاز الأكسجين :

الأكسجين غاز لا لون له ولا رائحة ، كثافته ١,٤٢٩ جم/ لتر عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط ٧٦٠ مم زئبق ، وعدده الذري ٨ ووزنه الذري ١٥,٩٩٩٤ .

ويذوب الأكسجين في الماء بنسبة ٤٪ بالحجم عند ٨ °س بالمقارنة بغاز النتروجين الذي يذوب في الماء عند نفس هذه الدرجة بنسبة ٢٪ فقط ، ولهذا فإن الهواء الذائب في الماء ترتفع فيه نسبة الأكسجين إلى نحو ٣٢٪ بالمقارنة بنسبته في الهواء التي تصل إلى ٢١٪ فقط .

ويمكن إسالة غاز الأكسجين بالضغط والتبريد، والأكسجين السائل لونه أزرق باهت، ويغلى عند ـ ١٨٣ °س. ودرجة الحرارة الحرجة لغاز الأكسجين، وهي الدرجة التي لا يمكن إسالته فيها أو في درجات حرارة أعلى منها مهما استخدمنا من ضغوط؛ هي ـ ١١٨ °س. وعند تبخير الأكسجين السائل بسرعة كبيرة ، تنخفض درجة حرارته ويتحول إلى مادة صلبة متبلورة لونها ضارب إلى الزرقة ، وتنصهر عند ـ ٢٢٧ س .

الخواص الكيميائية لغاز الأكسجين :

يكون عاز الأكسجين مركبات مع كل العناصر الأخرى فيما عدا الغازات الخاملة ، وهو يستخدم لهذا السبب ، بالإضافة إلى أسباب أخرى ، في حساب الأوزان الذرية لبقية العناصر الأخرى .

ويمكن تحضير أكاسيد أغلب العناصر بطرق مباشرة ، أي بالاتحاد المباشر بين العنصر والأكسجين ، فيما عدا الفلزات النبيلة مثل الفضة والذهب والبلاتين ،وكذلك الهالوجينات التي تحضر أكاسيدها بطرق غير مباشرة .

تفاعلات الأكسدة :

تعني الأكسدة اتحاد المادة بالأكسجين ، على حين يعني الاختزال إزالة الأكسجين من المادة، رغم أنه يعني أيضًا إضافة الهدروجين في حالات أخرى .

وتختلف سرعة عملية التأكسد من حالة إلى أخرى ، فهي قد تكون سريعة وتحدث بعنف شديد، ويصدر عنها ضوء وحرارة كما في حالة الاحتراق ، أو تكون بطيئة كما في حالة صدأ الحديد، أو جفاف الزيوت النباتية المستخدمة في عمليات الطلاء .

وتعرّف عملية الأكسدة بصفة عامة على أنها:فقد الذرة لإلكترون أو أكثر ، وتعني عملية الاختزال اكتساب الذرة المتعادلة لإلكترون أو أكثر .

ويعد غاز الأكسجين غازًا فعالاً ونشيطًا، فهو يتحد بعديد من العناصر والمركبات في درجة حرارة الغرفة ، وعند درجات حرارة مرتفعة تشتعل بعض المواد في وجود الأكسجين.

أ ـ التأكسد في درجة حرارة الغرفة :

يشتعل الفوسفور أو يتوهج عند تعريضه للهواء في درجة الحرارة العادية ، وهو يكون في الهواء الجاف أكسيد الفوسفور. .

$$4P + 3O_2 \longrightarrow P_4\,O_6$$

كذلك يمتص الحديد غاز الأكسجين في درجات الحرارة العادية مكونًا أكسيد الحديد.

$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2\,O_3$$

ولهذا السبب يصدأ الحديد في الهواء ، ويحتوي صدأ الحديد في الجو الرطب على الأكسيد وعلى هدروكسيد الحديديك وكربونات الحديدوز .

ويتحد أيضًا أكسيد النتريك بالأكسجين في درجة حرارة الغرفة مكونًا سحبًا بنية اللون من فوق كسيد النتروجين.

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

كذلك يتأكسد حمض الكبريتوز في وجود أكسجين الهواء في درجات الحرارة العادية إلى حمض الكبريتيك .

$$2H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$$

وتتأكسد أيضًا بعض الأملاح مثل أملاح الكبريتيت والحديدوز، والنحاسوز والقصديروز إلى ملاح الكبريتات، والحديديك، والنحاسيك والقصديريك على الترتيب.

$$2\,CaSO_3 + O_2 \longrightarrow 2CaSO_4$$

كبريتيت الكالسيوم — كبريتات كالسيوم

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

كبريتات حديدوز — كبرتيات حديديك

$$2\,Cu_2Cl_2 + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

كلوريد نحاسوز — كلوريد نحاسيك

$$2SnCl_2 + 4HCl + O_2 \longrightarrow 2SnCl_4 + 2H_2O$$

كلوريد قصديروز — كلوريد قصديريك

ويتحد غاز الأكسجين بغاز الهدروجين عند درجات الحرارة العادية في وجود عامل مساعد مناسب مثل فلز النيكل المجزأ تجزيئًا دقيقًا، كما تتأكسد بعض المركبات العضوية عند تعرضها للهواء في درجات الحرارة العادية، مثل الأمينات والفينولات حتى أن البايروجالول يستخدم في محلوله القلوي لامتصاص غاز الأكسجين بكفاءة عالية .

يضاف إلى ذلك أن عملية التنفس في الكائنات الحية تؤدي إلى حدوث عمليات أكسدة في الخلايا الحية في درجات الحرارة المعتادة .

ب ـ التأكسد في درجات الحرارة العالية :

يحترق الكبريت في الهواء مكونًا ثاني أكسيد الكبريت ، وعندما يحترق الكبريت في جو من الأكسجين يتكون قدر صغير من ثالث أكسيد الكبريت .

$$S + O_2\,(air) \longrightarrow SO_2 \xrightarrow{O_2} SO_3$$

ويحترق الكربون في الهواء مكونًا غاز ثاني أكسيد الكربون ، ويتكون في هذا التفاعل قدر من أول أكسيد الكربون نتيجة لاختزال بعض ثاني أكسد الكربون بواسطة عنصر الكربون .

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$$

كذلك يحترق السليكون والبورون في جو من الأكسجين لتكوين الأكاسيد المقابلة لكل منهما .

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$$

$$4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$$

أما النتروجين فلا يتحد بالأكسجين إلا عند درجة حرارة القوس الكهربائي، ويتكون في هذه الحالة أكسيد النتريك ، وعند انخفاض درجة الحرارة إلى ٨٠٠° م يتكون قدر آخر من فوق أكسيد النتروجين .

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

ويختلف الأمر بالنسبة للفلزات من حالة إلى أخرى ، فالفلزات الثقيلة مثل الفضة والذهب والبلاتين، لا تتأكسد بسهولة، أما بقية الفلزات الأخرى مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم فهي تشتعل في الهواء ، على حين تشتعل بعض الفلزات مثل النحاس والرصاص والقصدير والحديد عند تسخينها في الهواء وهي على هيئة برادة أو مسحوق فقط . ويمكن تمثيل تفاعل الفلزات مع الأكسجين بالمعادلة التالية .

$$M + O_2 \rightleftharpoons MO_2$$

حيث يمثل السهم العلوي تفكك الأكسيد في درجات الحرارة العالية كما في حالة أكاسيد الذهب والبلاتين، ويمثل السهم السفلي تكون الأكسيد الثابت في حالة الفلزات الأخرى مثل النحاس والرصاص والقصدير والصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم . . . إلخ على حين يمثل السهمان معًا حالة كل من الفضة والزئبق، فإن تكون الأكسيد في حالة كل منهما عبارة عن تفاعل انعكاسي يتوقف اتجاهه على درجة الحرارة ، فيتكون الأكسيد عند درجات الحرارة المتوسطة، ويتفكك عند درجات الحرارة العالية.

وتتم بعض تفاعلات الأكسدة ببطء في كثير من الحالات؛ ولهذا يحتاج الأمر أحيانًا إلى استخدام عامل مساعد ، فالهدروجين لا يتفاعل مع الأكسجين في درجات الحرارة العادية، ولكن التفاعل يتم بسهولة في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البالديوم ، حتى عند درجات الحرارة بالغة الانخفاض .

كذلك لا يتأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت بسهولة إلى ثالث أكسيد الكبريت،ولكن التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء يسري بسهولة في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو الفناديوم .

وتحتاج عملية أكسدة النشادر إلى أكسيد النتريك (في صناعة حمض النتريك) إلى استخدام عامل مساعد من هذا النوع حتى يسري التفاعل .

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

العوامل المؤكسدة :

عادة ما يستخدم غاز الأكسجين في عمليات الأكسدة ، ولكن هناك بعض المواد الأخرى التي تستعمل لهذا الغرض ، وقد يكون بعضها أكثر كفاءة من غاز الأكسجين في حالات خاصة، ومن أمثلة هذه المواد :

أ ـ الأوزون وفوق أكسيد الهدروجين :

ويمكن اعتبار الأوزون O_3 على أنه غاز أكسجين به ذرة زائدة من الأكسجين ، كما يمكن اعتبار فوق أكسيد الهدروجين H_2O_2 على أنه ماء به ذرة زائدة من الأكسجين ، وتستخدم هذه المواد في كثير من عمليات الأكسدة ، فالأوزون مثلاً يستخدم في أكسدة بعض المواد العضوية غير المشبعة دون أن يؤدي إلى احتراقها .

ب ـ حمض النتريك وحمض الكبريتيك :

يتفاعل كل من هذين الحمضين مع الفضة والنحاس بسبب قدرتهما على الأكسدة ، كذلك يتأكسد الكربون عند تسخينه مع حمض الكبريتيك ، ويختزل الحمض نفسه إلى ثاني أكسيد الكبريت .

$$C + 2H_2 SO_4 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2 O$$

وتزداد قدرة هذه الأحماض على الأكسدة عند إضافة ملح من أملاح الزئبق ، مثل كبريتات الزئبقيك إلى خليط التفاعل .

ج ـ أكاسيد الكروم والمنجنيز وأملاحهما :

الأكاسيد عالية التكافؤ لكل من الكروم والمنجنيز عوامل مؤكسدة قوية، وكذلك أملاحهما مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، وبرمنجنات البوتاسيوم . ويستخدم ثاني أكسيد المنجنيز ، وكذلك بعض أكاسيد الرصاص في أكسدة بعض المواد مثل حمض الأكزاليك الذي يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون والماء طبقًا للمعادلة التالية .

$$Mn O_2 + H_2 C_2 O_4 + H_2 SO_4 \longrightarrow Mn SO_2 + 2H_2 O + 2CO_2$$

حمض أكزاليك

$$Pb_4 + H_2 C_2 O_4 + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + 2H_2 O + 2CO_2$$

د ـ عوامل مؤكسدة أخرى :

مثل ماء الكلور الذي يؤكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت كما يلي :

$$Cl_2 + H_2O + SO_2\,aq \longrightarrow SO_3\,aq + 2HCl$$

وكذلك أحماض الكلوريك $HClO_3$ ، وفوق الكلوريك $HClO_4$، وأملاح الهيبوكلوريت ونترات الصوديوم وغيرها .

استخدامات غاز الأكسجين :

يعبأ الأكسجين عالي النقاوة في إسطوانات خاصة لإثراء الهواء بالأكسجين في عمليات التنفس لبعض المرضى في المستشفيات ، كذلك يستخدم مع الهدروجين لتكوين شعلة « الأوكسي هدروجين » التي تصل درجة حرارتها إلى نحو ٢٤٠٠ °س ، وهي تستخدم في تشكيل السليكا والبلاتين وغيرها .

ويستخدم خليط الأكسجين والأستيلين لتكوين شعلة « الأوكسي أسيتلين » وتصل درجة حرارتها إلى نحو ٢٦٠٠ °س وتستخدم في عمليات لحام الفلزات .

ويستخدم الأكسجين أيضًا في بعض عمليات التطهير ، كما يستخدم الأكسجين السائل كأحد مكونات وقود الصواريخ .

وللأكسجين أهمية خاصة، فهو ضروري لاستمرار الحياة ، ويكون نحو ٢٠٪ من الأنسجة الحيوانية ونحو ٤٠٪ من الأنسجة النباتية ، ونحو ٦٠٪ من جسم الإنسان . والأكسجين هام جدا لعمل مخ الإنسان ، وهو سام عندما تزيد نسبته على حد معين .

الأوزون Ozone (O_3)

يتكون نوع نشيط من الأكسجين يحتوي جزيؤه على ثلاث ذرات من عنصر الأكسجين، وذلك عند إمرار شرارة كهربائية في الهواء أو في غاز الأكسجين . ويطلق على هذا الغاز اسم الأوزون وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية وتعني الرائحة لأن رائحته نفاذة .

وقد اكتشف وجود الأوزون عام ١٧٨٥ عندما لوحظ أن الأكسجين يكتسب رائحة نفاذة عند إمرار شرارة كهربائية فيه أو عند انطلاق غاز الأكسجين من عملية التحليل الكهربائي للماء باستخدام تيار قوي من الكهرباء .

ويوجد غاز الأوزون بكميات قليلة في الطبقات العليا من الغلاف الجوي للأرض ، وهو يكون طبقة رفيعة لها أهمية خاصة ، فهي تمتص الأشعة فوق البنفسجية الواردة من الشمس، وتمنع وصولها إلى سطح الأرض بكامل قوتها، وبذلك تحمي هذه الطبقة الكائنات الحية من غوائل هذه الأشعة التي قد تسبب سرطان الجلد وتدمر الخلايا الحية .

وتوجد نسبة ضئيلة جدا من غاز الأوزون قرب سطح الأرض لا تزيد على جزء في المليون، وقد تزيد عن ذلك قليلاً بالقرب من شواطئ البحار .

تحضير الأوزون :

يحضر الأوزون بإمرار شرارة كهربائية صامته "Silent" في الهواء أو في جو من غاز الأكسجين . وتختلف الشرارة الصامتة عن الشرارة الكهربائية المعتادة في أنها تمر بين الأقطاب الكهربائية من خلال مواد عازلة مثل الزجاج أو المايكا ، وبذلك يمتنع مرور الشرارات الكبيرة التي قد تكون أكاسيد النتروجين من الهواء .

ويعد تحول غاز الأكسجين إلى أوزون عملية ماصة للحرارة كما يظهر من المعادلة التالية :

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3 - 6\ 8000 \text{ calories}$$

ولهذا فإن تحول الأكسجين إلى أوزون يتم برفع درجة الحرارة وتوفير قدر من الطاقة لإتمام التحول . وعند درجات الحرارة العادية تميل جزيئات الأوزون إلى التفكك، وحتى عند درجة ٢٠٠ ° م يتفكك الأوزون تلقائيا إلى الأكسجين وبسرعة كبيرة جداً .

ويمكن القول أن غاز الأوزون يكون ثابتًا فقط عند درجات الحرارة العالية لأنه مركب ماص للحرارة، ويمكن الحصول على الأوزون بتبريد الخليط الناتج من الأكسجين والأوزون بسرعة كبيرة إلى درجات الحرارة العادية، وهو يبقى ثابتًا إلى

حد ما عند هذه الدرجات المنخفضة لأن سرعة تفاعل التفكك إلى الأكسجين بطيئة جدا عند هذه الدرجات .

الخواص الفيزيائية للأوزون:

عند تحضير الأوزون بإمرار الشرارة الصامته في غاز الأكسجين ، يتحول نحو ١٤٪ من غاز الأكسجين إلى الأوزون عند درجة الصفر المئوي . وعند تبريد هذا الخليط في الهواء السائل يتحول الأوزون إلى سائل أزرق اللون لـه خواص مغنطيسية ، ولكن غاز الأوزون الناتج من تبخر هذا السائل قد يتعرض للانفجار برفع درجة الحرارة أو في وجود آثار ضئيلة من أي مادة عضوية .

والأوزون النقي الناتج من التقطير التجزيئي لهذا الخليط (باحتراس شديد) يغلي عند ـ ١١٢° م وكثافته ١,٧١ عند ـ ١٨٣° م .

ويذوب الأوزون في الماء ولكنه يعطي الماء رائحة غريبة وطعمًا غير مستساغ؛ ولهذا فإن الماء الذي يتم تطهيره بواسطة غاز الأوزون يجب تهويته بإمرار تيار من الهواء فيه حتى يصبح طعمه مستساغًا مرة أخرى .

الخواص الكيميائية للأوزون :

الأوزون عامل مؤكسد قوي أكثر من غاز الأكسجين ويستدل على ذلك بالتفاعلات التالية :

أ ـ إطلاق اليود : يطلق الأوزون اليود من محلول يوديد البوتاسيوم، وعند إضافة قطرة من محلول النشا إلى محلول اليوديد ، فإن ظهور اللون الأزرق يعد دليلاً على وجود الأوزون ، وهذا الاختبار شديد الحساسية .

$$2KI + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

ويستخدم هذا التفاعل أيضًا في التقدير الكمي لغاز الأوزون نظرًا لأن كلا من اليود المنطلق وهدروكسيد البوتاسيوم المتكون يمكن معايرتهما بطرق بسيطة .

ب ـ أكسدة الزئبق : عند وجود الأوزون بكميات صغيرة جدا فإنه يؤدي إلى أكسدة الزئبق،ويمكن ملاحظة ذلك باتساخ سطح الزئبق اللامع وتعلقه بجدران الإناء الحاوي له. كذلك يؤكسد الأوزون الكبريتيدات إلى كبريتات وأملاح المنجنوز إلى أملاح المنجنيك.

جـ ـ أكسدة المركبات العضوية : تتفاعل كثير من المركبات العضوية مع الأوزون، وبخاصة المركبات التي تحتوي على روابط غير مشبعة؛ ولهذا لا تستخدم أنابيب أو سدادات من المطاد عند تحضير غاز الأوزون؛ لأنها تتلف في خلال عدة دقائق . ومن

أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الأوزون مع البروبيلين ، فهو يضيف أولا إلى الرباط غير المشبع مكونًا ما يعرف بالأوزونيد "Ozonide" الذي ينحل في وجود الماء معطيًا خليطًا من الفورمالدهيد والاستيالدهيد.

$$CH_3.CH = CH_2 \xrightarrow{O_3} CH_3.CH\overset{O-O}{\underset{O}{\diagup\;\;\diagdown}}CH_2 \xrightarrow{HOH} CH_3CHO + CH_2O$$

بروبلين أوزونيد اسيتالدهيد فورمالدهيد

تفكك الأوزون :

الأوزون غاز غير ثابت ، وهو يتفكك ببطء عند درجات الحرارة العادية ، ويتفكك سريعًا عند ٢٠٠ ° س. ويمكن إبطاء سرعة تفكك الأوزون بواسطة الماء وهي بذلك تعد عامل تثبيت أو حافزًا سلبيا "negative catalyst" وقد وجد أن غاز الأوزون الجاف يتفكك عند درجة الصفر بسرعة تزيد بنحو ثلاثين مرة على سرعة تفكك الغاز الرطب عند درجة ٢٦,٤س ، ولهذا يعتقد أن ميل غاز الأوزون للانفجار عند تبخيره من السائل يعود إلى جفافه التام تحت هذه الظروف .

ويتفكك الأوزون بسرعة كبيرة في وجود بعض الفلزات المجزأة تجزيئًا دقيقًا مثل أسود البلاتين أو في وجود بعض الأكاسيد مثل أكسيد الفضة أو ثاني أكسيد المنجنيز ، وتعمل مثل هذه المواد كحافز للتفكك دون أن تتغير طبيعتها .

الصيغة الجزيئية للأوزون :

قام « سوريت » "Soret" عام ١٨٦٦ بتعيين الصيغة الجزيئية لغاز الأوزون، وذلك بمقارنة الزيادة في الحجم الناتج من تفكك الأوزون بالحرارة بالنقص الحادث في الحجم نتيجة لامتصاص الأوزون بزيت التربنتين ، مع استخدام نفس النسبة من خليط الأوزون والأكسجين في كلتا الحالتين .

وقد تبين من هذه التجربة أن الزيادة في الحجم كانت تساوي نصف حجم الأوزون الذي امتصه زيت التربنتين، وبذلك اعتبر أن الوزن الجزيئي للأوزون يزيد بنسبة ٥٠٪ على الوزن الجزيئي للأكسجين أي أن صيغته الجزيئية O_3 طبقًا للمعادلة .

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

ثلاثة حجوم من الأكسجين — حجمين من الأوزون

وقد اقترحت الصيغ التركيبية التالية لجزيء الأوزون

$$O = O^{+} - O^{-} \quad \text{أو} \quad \text{(حلقة ثلاثية: O–O–O)}$$

وتدل الصيغة الأولى التي تكون فيها ذرات الأكسجين حاملة لبعض الشحنات الكهربائية على الاتصال الضعيف بين إحدى ذرات الأكسجين ببقية جزئ الأكسجين مما يتمشى مع السرعة التي يتفكك بها غاز الأوزون .

الكبريت Sulphur (S)

يوجد الكبريت على هيئة بعض مركباته في قشرة الأرض بنسبة صغيرة لا تزيد على ٠,١٪ على وجه التقريب . وأهم مركبات الكبريت الطبيعية هي كبريتيد الحديد ، أو بيريت الحديد $Fe\ S_2$ ، وكبريتيد الرصاص أو الجالينا PbS ، وكبريتيد الزئبق أو السنابار HgS، وكبريتيد النحاس CuS، وكبريتات الكالسيوم أو الجبس $CaSO_4.2H_2O$ ، ويعد كبريتيد الحديد من أهم خامات الكبريت ، وهو يستخدم على نطاق واسع في تحضير حمض الكبريتيك .

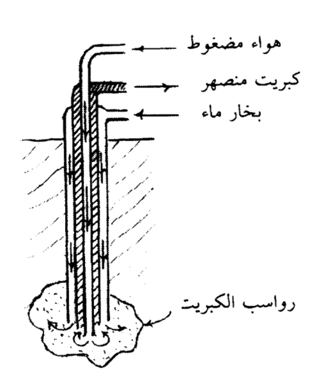
ويوجد الكبريت في صورته الحرة في بعض المناطق البركانية كما في جزيرة صقلية،ويستخرج من رواسبه في هذه المناطق بصهره للتخلص مما يختلط به من الحجر الجيري ومن فتات الصخور ، ويتم ذلك بإشعال جزء منه إما وحده وإما بمساعدة أحد أنواع الوقود ، فتنصهر بقية رواسب الكبريت وتخرج إلى سطح الأرض . وينقي الكبريت الناتج بتقطيره في أوعية من الحديد ، ويبرد بخاره على هيئة سائل يصب في قوالب على هيئة قضبان ، أو تبرد أبخرته إلى مادة صلبة يطلق عليها اسم « زهر الكبريت » "Sulphur Flowers".

ويستخرج الكبريت من باطن الأرض في بعض المناطق الأخرى كما في لويزيانا بالولايات المتحدة ، بطريقة أخرى تعرف باسم « طريقة فراش » "Frash Process"، ويدفع فيها البخار فوق الساخن في أنبوبة رأسية تصل إلى رواسب الكبريت، فينصهر الكبريت ويدفع بعد ذلك بواسطة الهواء المضغوط إلى أنبوبة أخرى ترفعه إلى سطح الأرض ، ويترك الكبريت المنصهر يبرد في غرف خاصة على هيئة كتل كبيرة يتم تكسيرها وتعبئتها ، ويغلب أن يكون الكبريت المستخرج بهذه الطريقة نقيا بدرجة كافية (شكل١٣-١).

الخواص الفيزيائية للكبريت :

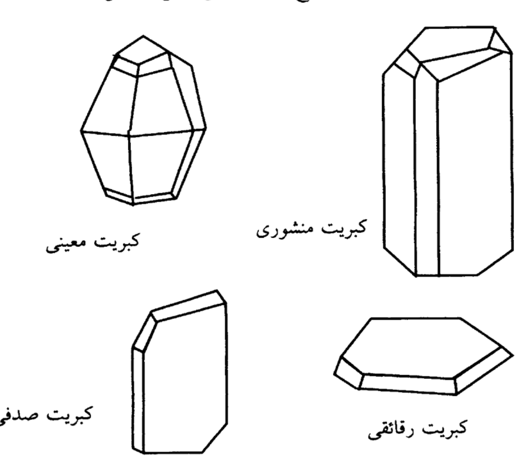
الكبريت مادة جامدة هشة صفراء باهتة اللون ، عدده الذري ١٦ ووزنه الذري ٣٢,٠٦٤، ينصهر عند ١١٢,٨ ° س ، ويغلي عند ٤٤٤,٦ ° س تحت الضغط الجوي المعتاد ، وهو لا يذوب في الماء ويذوب في ثاني كبريتيد الكربون . وقد عرف الكبريت منذ زمن بعيد، ويوجد على عدة صور ، وتعرف هذه الخاصية باسم «التآصل» "Allotropy"، وقد قدم العالم الألماني « برزيليوس » هذا المصطلح عام ١٨٤١ للدلالة على العنصر الذي يمكن الحصول عليه في أكثر من صورة واحدة .

ويتبلور الكبريت في أربعة أشكال بلورية ، وتعرف هذه الخاصية باسم تعدد الأشكال "Polymorphism"، وقد وضع العالم « متشرليش » "Mitscherlich"



شكل (١٣ - ١)

طريقة فراش لاستخراج الكبريت من باطن الأرض



شكل (١٣ - ٢)

هذا المصطلح عام ١٨٣٢ لـوصف العناصر وكذلك المركبات التي تتـبلور في أكثر من صورة بلورية واحدة ، وتختلف كل من هذه الصور عن الأخرى في ترتيب الذرات في الشبيكة البلوريـة فقط ، ولكن هذا الاختلاف يزول ويختفي تمامًـا عند صهرها أو عند ذوبانها في مذيب ما .

والصور التآصلية للكبريت هي :

الكبريت المعيني	Rhombie Sulphur
الكبريت المنشوري	Prismatic Sulphur
الكبريت الرقائقي	Tabular Sulphur
الكبريت الصدفي	Pearly Sulphur

انظر شكل (١٣ - ٢).

الكبريت المعيني :

الكبريت المـعيني هو الصورة الثابـتة للكبريت ، وهي صورتـه في درجات الحرارة العاديـة ، وكثافتـه ٢,٠٦جم/سم٣، وهو سهل الذوبـان في ثاني كبريتـيد الكربون، وينصهر الكبريت المعيني عند ١١٢,٨ ° س بالتسخين السريع ، ولكنه يتحول بالتسخين البطيء إلى الكبريـت المنشوري عند ٩٦ ° س، الذي ينصهر بعـد ذلك في درجة حرارة أعلى قليلاً عند ١١٩,٢٥ ° س .

الكبريت المنشوري :

يتكون الكبريت المنشوري من الكبريت المنصهر عند تبريده ، وكثافته أقل قليلاً من الكبريت المعيـني وتصل إلى نحو ١,٩٨ جم/ سم٣ عند درجة الصـفر ، وهو يذوب أيضًا في ثانـي كبريتيد الـكربون ، وينصهر عنـد تسخينه سريـعًا عند ١١٩,٢٥ ° س . ويعد الكبريـت المنشوري صورة غير ثابتـة للكبريت ، فهو يتحـول بمرور الوقت إلى الصورة المعينية .

وتعد درجة الحرارة ٩٦ ° س هي درجة الحرارة الـتي يحدث عندها تآصل انعكاسي بين الكبريت المعيني والكبريت المـنشورى، أي تحول كل واحد منهما إلى الآخر عند هذه الدرجة؛ ولهذا فيه تسمى « نقطة انتقالية » "Transition Point" .

كبريت معيني $\overset{٩٦ ° س}{\rightleftharpoons}$ كبريت منشوري

ويطلق على هاتيـن الصورتين من الكبريت اسم «إنانـتيومرات» "Enontiomers" نظرًا لتحول كل منهما إلى الآخر ، وهي كلمة إغريقية تعني التحول الانعكاسي .

الكبريت الرقائقي والكبريت الصدفي :

الكبريت الـرقائقي ، والكبريت الـصدفي صورتان غير ثـابتتين للكبـريت ، ويمكن

الحصول على الكبريت الصدفي إذا أذيب الكبريت في البنزين ثم برد المحلول تبريدًا سريعًا وهو ينصهر عند ١٠٦,٨ ° س . أما إذا انفصل الكبريت من محلوله في كبريتيد الأمونيوم الكحولي ، فإنه يكون على هيئة الكبريت الرقائقي ، ويتحول كل من الكبريت الصدفي والكبريت الرقائقي بمرور الوقت إلى صورة الكبريت الثابتة وهي الكبريت المعيني .

الكبريت اللدن Plastic Sulphur:

عند تسخين الكبريت فوق درجة الانصهار فإن السائل الناتج يكون خفيفًا ورائقًا ، وعند رفع درجة الحرارة إلى ١٦٠ ° س يتحول السائل إلى سائل كثيف ولزج ، وعند درجة ٢٠٠ ° س تقريبًا يتلون السائل بلون قاتم وتقل كثافته ويصبح فاتح اللون ورائقًا مرة أخرى قبل الوصول إلى درجة الغليان .

وعند درجة الغليان يتحول الكبريت إلى أبخرة حمراء قاتمة ثم يتغير لون هذه الأبخرة إلى الأصفر بزيادة درجة الحرارة مما يدل على أن عدد ذرات الكبريت في الجزيء يتغير من S_8 إلى S_2 بزيادة درجة حرارة البخار .

وعند صب السائل الكثيف واللزج الناتج من تسخين الكبريت عند ١٦٨ ° س ، يتحول الكبريت إلى كتلة ليفية مرنة يطلق عليها اسم الكبريت المطاط أو الكبريت اللدن . وعند ترك هذا النوع من الكبريت عدة أيام يتحول إلى مادة صلبة يذوب جزء منها في ثاني كبريتيد الكربون ويتبقى جزء آخر منها غير ذائب، مما يدل على أن هذا النوع من الكبريت يتكون من خليط من الكبريت الذائب ويتكون جزيؤه من ذرتين فقط ، ومن بعض الكبريت غير الذائب الذي يتكون جزيؤه من ثماني ذرات من الكبريتS_8، وقد اتضح أن هذا حقيقي من دراسة تجارب الانخفاض في درجة التجمد.

الكبريت الغرواني Colloidal Sulphur:

يمكن الحصول على الكبريت في صورة جسيمات صغيرة تنتشر في الماء على هيئة كبريت غرواني ، ويتكون هذا النوع من الكبريت عند أكسدة كبريتيد الأمونيوم ، أو عند صب محلول مشبع من الكبريت في الكحول في كمية من الماء البارد . ويمكن أن يتكون الكبريت الغرواني كذلك عند تحميض محلول الثيوكبريتات بحمض مخفف ، أو بتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع محلول كبريتيد الهدروجين في الماء .

الخواص الكيميائية للكبريت :

يتحد الكبريت ببعض العناصر الأخرى ، ولكن أهم مركباته هي كبريتيد الهدروجين الناتج من اتحاده بالهدروجين ، وبعض الأكاسيد الناتجة من اتحاده بالأكسجين ، مثل ثاني أكسيد الكبريت ، وثالث أكسيد الكبريت والأحماض الأكسجينية الناتجة من ذوبان

هذه الأكاسيد في الماء ،مثل حمض الكبريتوز ، وحمض الكبريتيك وغيرهما .

كبريتيد الهدروجين Hydrogen Sulphide:

يحضر غاز كبريتيد الهدروجين عادة بتفاعل الأحماض المخففة مع الكبريتيدات مثل كبريتيد الحديدوز.

$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S$$

ويمكن الحصول على كبريتيد الحديدوز بصهر الحديد والكبريت معًا

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

كذلك يمكن تحضير كبريتيد الهدروجين بتفاعل حمض الهدروكلوريك المخفف مع كبريتيد الأنتيمون

$$Sb_2S_3 + 6HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 3H_2S$$

أو بتأثير الماء في كبريتيد الألومنيوم الذي ينحل إلى هدروكسيد الألومنيوم مطلقًا غاز كبريتيد الهدروجين

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

والغاز الناتج من تفاعل الحمض مع كبريتيد الحديدوز لا يكون نقيا، بل عادة ما يكون مختلطًا ببعض الشوائب مثل الهدروجين أو بعض مركبات الهدروجين مع الكربون (هدروكربونات) أو مع الزرنيخ (الأرسين) ، ويمكن تنقيته بامرار الغاز فوق عجينة من هدروكسيد المغنسيوم لتكوين كبريتيد المغنسيوم ، الذي يمكن إطلاق كبريتيد الهدروجين النقي منه بتسخينه عند ٧٠ ْم .

$$Mg(OH)_2 + 2H_2S \underset{\text{بالتسخين}}{\overset{\text{على البارد}}{\rightleftharpoons}} Mg(SH)_2 + 2H_2O$$

ويمكن جمع الغاز فوق الماء المشبع به، أو فوق الزئبق .

وكبريتيد الهدروجين غاز لا لون له في درجات الحرارة العادية ، له رائحة غير مستساغة تشبه رائحة البيض الفاسد ، وهو يتحول إلى سائل لا لون له تحت ضغط ١٧ جو عند ١٨ ْ س ، ولكنه يسيل تحت الضغط الجوي المعتاد عند ـ ٦٠ ْ س ، ويتحول إلى مادة جامدة عديمة اللون عند ـ ٨٣ ْ س .

ويشتعل غاز كبريتيد الهدروجين في الهواء مكونًا بخار الماء وغاز ثاني أكسيد الكبريت، ونظرا لأن الهدروجين أكثر قابلية للاشتعال من الكبريت ، فإن ناتج هذا الاحتراق يحتوي أيضًا على بعض الكبريت خاصة عند عدم وجود ما يكفي من الأكسجين .

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + S$$

أما إذا توافر القدر الكافي من الأكسجين فإن التأكسد يكون كاملاً .

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

ويذوب كبريتيد الـهدروجين بسهولة في الماء حيث يذيب الـحجم الواحد من الماء نحو ٤,٧ حـجمًا من الغـاز عند درجة الصفـر ، والمحلول النـاتج حمضي التـأثير ، ويمكن طرد الغاز منه بالغليان .

ويسلك محـلول الغاز في الماء مـسلك الحمض ثنائي القـاعدية ، فهو يتـفاعل مع القلويات مكونًا كبريتيدات وهدروكبريتيدات .

$$2\,KOH + H_2S \longrightarrow K_2S + 2H_2O$$

$$KOH + H_2S \longrightarrow KSH + H_2O$$

كذلك يسلك كـبريتيد الهدروجين مـسلك بعض عوامل الاختزال ، فهـو سريعًا ما يتفكك بالحرارة إلى الهدروجين نظرًا لصغر حرارة تكوينه من عناصره .

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S + 273O \text{ colories}$$

ويساعد الـهدروجين الناتج من هذا الـتفكك عل اختزال كـثير من المركبـات، فهو يختـزل مثلاً حـمض النتـريك إلى ثاني أكسـيد النتـروجين ، ويخـتزل أيضًـا حمض الكروميك في وجود حمض الهدروكلوريك إلى كلوريد الكروم ، وينفصل الكبريت في كلتا الحالتين .

$$2HNO_3 + H_2S \longrightarrow S + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$2CrO_3 + 6HCl + 3H_2S \longrightarrow 3S + 2CrCl_3 + 6H_2O$$

كذلك يـختزل كبـريتيد الهـدروجين حمض الكـبريتيك إل ثانـي أكسيد الكـبريت، ولذلك لا يصلح هذا الحمض لتجفيف الغاز.

$$H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow 2H_2O + SO_2 + S$$

ويختزل أيـضًا اليود إلى يوديد الهـدروجين كما يخـتزل ثاني أكسيد الـكبريت إلى الكبريت.

$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2HI + S$$

$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 2H_2O + 3S$$

ويستخدم كبريتيد الهدروجين في عمليات التحليل الكيفي للأملاح ، وأغلب كبريتيدات الفلزات الثقيلة إما ملونة مثل كبريتيد الكادميوم الأصفر أو كبريتيد الأنتيمون البرتقالي اللون ، وإما سوداء مثل كبريتيد النحاس وكبريتيد الزئبق وهي لا تذوب في الماء . وبعض الكبريتيدات الأخرى بيضاء اللون مثل كبريتيد الزنك وكبريتيد المغنسيوم. كذلك فإن كبريتيدات الفلزات القلوية والقلويات الأرضية بيضاء اللون ، وهي تذوب في الماء . أما كبريتيدات الحديد والألومنيوم والكروم ، فهي غير ثابتة وسريعًا ما تنحل في وجود الماء .

ويمكن الحصول على بعض البولي كبريتيدات Polysulphides بصهر الكبريت مع كربونات البوتاسيوم ، ويظهر ناتج هذا التفاعل على هيئة كتلة بنية اللون تشبه الكبد؛ ولهذا أطلق عليها اسم « كبد الكبريت » "Liver of Sulphur" .

$$3K_2 CO_3 + 6S \longrightarrow 2K_2 S_2 + K_2 S_2 O_3 + 3CO_2$$

ثنائي كبريتيد البوتاسيوم

وعند إضافة محلول من الكبريت في كبريتيد الصوديوم إلى محلول مخفف بارد (في الثلج) من حمض الهدروكلوريك يتكون خليط من بولي كبريتيدات الهدروجين على هيئة زيت أصفر . ويمكن تجزئة هذا الزيت بالتقطير التجزيئي إلى ثنائي كبريتيد الهدروجين H_2S_2 وهو زيت أصفر يغلي عند ٧٤° س ، وهو ينحل سريعًا في وجود القلويات ويتفاعل مع الألدهيدات مثل الأسيتالدهيد مكونًا مركبات متبلورة .

$$H_2 S_2 + 2CH_3 CHO \longrightarrow (CH_3 CHO)_2 H_2 S_2$$

ويمكن أيضًا فصل ثلاثي كبريتيد الهدروجين $H_2 S_3$ من الزيت الأصفر السابق بالتقطير التجزيئي ، وهو زيت أصفر يغلي عند ٦٩° س عند ضغط ٢ مم زئبق ، وهو سريع الانحلال بالضوء ويتحول تدريجيًا إلى كبريتيد الهدروجين والكبريت .

$$H_2 S_3 \longrightarrow H_2 S + 2S$$

أكاسيد الكبريت وأحماضه الأكسجينية

أهم أكاسيد الكبريت هي :

ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ويسمى أيضًا بأنهدريد حمض الكبريتوز .

وثالث أكسيد الكبريت SO_3 ويسمى أيضًا بأنهدريد حمض الكبريتيك .

ثاني أكسيد الكبريت :

يحضر ثاني أكسيد الكبريت بعدة طرق أهمها ما يلي :

١ ـ بحرق الكبريت في الـهواء : ويتكون في هذا التفاعل قدر صغـير من غاز ثالث أكسيد الكبريت

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

٢ ـ بحرق الكبريتيدات في الهواء : وتستخـدم هذه الطريقة صناعيا لإنتاج غاز ثاني أكسيد الكبريت خاصة في صناعة حمض الكبريتيك ، وعادة ما يستعمل بيريت الحديد (كبريتيد الحديد) في هذا التفاعل.

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

ويحتوي الغاز الناتج بهذه الطريقة على بعض الشوائب مثل أكسيد الزرنيخ As_4O_6 وعلى كميـة صغيرة من ثالث أكـسيد الكبريت وكثـير من الغبار ، ولذلك يـنقي الغاز بإمراره في أبراج خـاصة . ويمكن استخـدام كبريتيدات أخـرى ، إذا توافرت في هذا التفاعل مثل كبريتيد الزنك ZnS.

٣ ـ باختزال حـمض الكبريتيك : ويمـكن استخدام الكربون لهـذا الغرض ، وهي الطريقة التي استخـدمها « بريستلي » "Priestley" عام ١٧٧٤ لتحضـير هذا الغاز . ويتكون في هذا التفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون .

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + H_2O$$

ويمكن أيضًا استخدام فلز النحاس لاختزال الحمض كما يلي :

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + 2H_2O + CuSO_4$$

الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد الكبريت :

ثاني أكـسيد الكبـريت غاز لا لون له ، ذو رائحـة نفاذة ، يمكـن إسالته بالـضغط

(٣جو) عند ١٨ ° س ، إلى سائل يغلي عند ـ ١٠ ° س تحت الضغط الجوي المعتاد ، ويتحول إلى مادة جامدة عند تبريده إلى ـ ٧٣ ° س، ويستخدم ثاني أكسيد الكبريت السائل مذيبًا لكثير من الأملاح ، والمحاليل الناتجة بهذا الأسلوب توصل التيار الكهربائي .

وثاني أكسيد الكبريت سهل الذوبان في الماء ، فيذيب الحجم الواحد من الماء نحو ٨٠ حجمًا من الغاز عند درجة الصفر ، ولكن يمكن طرد الغاز من هذا المحلول برفع درجة الحرارة إلى درجة الغليان .

الخواص الكيميائية لثاني أكسيد الكبريت :

١ ـ يعرف المحلول الناتج من إذابة ثاني أكسيد الكبريت في الماء باسم حمض الكبريتوز.

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

وهو حمض ضعيف، ويسلك مسلك الأحماض ثنائية القاعدية، فهو يتفاعل مع االقلويات مكونًا نوعين من الأملاح هي الكبريتيتات "Sulphites"، والبيكبريتيتات "Bisulphites".

$$H_2SO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$$

كبريتيت الصوديوم

$$2NaOH + 2H_2SO_3 \longrightarrow 2NaHSO_3 + 2H_2O$$

بيكبريتيت الصوديوم

ويتكون في هذا التفاعل الأخير ملح ميتا بيكبريتيت الصوديوم "Sodium meta-bisulphite" ، وهو ملح الحمض الافتراضي حمض الميتا كبريتوز $H_2S_2O_5$.

$$2NaHSO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O$$

وأهم أملاح الكبريتيت هو كبريتيت الكالسيوم $CaSO_3$ الذي يحضر. بتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع ماء الجير، ويستخدم في تفتيت ألياف الخشب في صناعة لب الورق.

٢ ـ يعد ثاني أكسيد الكبريت عامل اختزال في كثير من التفاعلات ، وهو لا يتفاعل بسهولة مع الأكسجين ، ولكنه يفعل ذلك في وجود الماء أو في وجود القلويات ، وبذلك تسهل أكسدته ويعد عامل اختزال تحت هذه الظروف . ومثال ذلك اختزال ثاني أكسيد الكبريت لكلوريد الحديديك وتحويله إلى كلوريد الحديدوز .

$$2FeCl_3 + 3H_2O + SO_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + H_2SO_4$$

وكذلك اختزال محلول ثـاني كرومات البوتاسيوم المحمض بحـمض الكبريتيك إلى كبريتات الكروم .

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3H_2O + 3SO_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 4H_2O + Cr_2(SO_4)_3$$

وهو يختزل أيضًا برمنجنات البوتاسيوم المحمضة إلى كبريتات المنجنيز :

$$3KMnO_4 + 5SO_2 + 5H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$$

ويستخدم تفاعل ثـاني كرومات البوتاسيوم السابق في الكشف عـن غاز ثاني أكسيد الكبريت، فهو يحول اللون الأصفر لورقة مبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم ، إلى اللون الأخضر لكبريتات الكروم .

ويختزل ثاني أكسيـد الكبريت كثيرًا من المواد الملونة ، ولهذا فهـو يستخدم أحيانًا في عمليـات قصر الألوان بدلاً من مسحـوق قصر الألوان الذي قد يتلـف بعض المواد مثل القش أو الإسفنج وغيرها .

٣ ـ غاز ثانـي أكسيد الكـبريت له بعض الـخواص المؤكـسدة بجانب قـدرته على الاختزال ومثال ذلك أكسدته لغاز كبريتيد الهدروجين إلى الكبريت

$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 2H_2O + 3S$$

وأيضًا أكسدته لـكلوريد الحديدوز في وجود حمض الهدروكـلوريك وتحويله إلى كلوريد حديديك .

$$4FeCl_2 + 4HCl + SO_2 \longrightarrow 4FeCl_3 + 2H_2O + S$$

٤ ـ الاتحاد بالفلزات وبالأكـاسيد : بالرغم من أن تكافؤ الكبريت فـي ثاني أكسيد الكبريت يعد كاملاً ، إلا أن جزءًا صغيرًا من هذا التكافؤ يظل متوفرًا للاتحاد ، وبذلك يمكن لثاني أكـسيد الكبريت أن يتحد بـبعض المركبات الأخرى مثـل اتحاده مع الماء لتكوين حمض الكبريتوز .

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

أو اتحاده ببعض فوق الأكاسيد لتكوين الكبريتات

$$PbO_2 + SO_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$Na_2O_2 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_4$$

وكذلك اتحاده المباشر مع بعض الفلزات مثل الزنك

$$Zn + 2SO_2 \longrightarrow ZnS_2O_4$$

٥ ـ الاتحاد بالهالوجينات : يتحد ثاني أكسيد الكبريت بالهالوجينات مثل الكلور في وجود ضوء الشمس ، أو في وجود عامل مساعد مثل الفحم المنشط ، مكونًا كلوريد السلفوريل Sulphuryl chloride

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

كلوريد السلفوريل

وكلوريد السلفوريل سائل لا لون له يغلى عند ٧٠° م ، ويتفكك في وجود الماء مكونًا حمض الكبريتيك وحمض الهدروكلوريك.

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + H_2SO_4$$

ويتفاعل أيضًا ثاني أكسيد الكبريت مع خامس كلوريد الفوسفور مكونًا كلوريد الثيونيل حيث تحل ذرتا كلور محل ذرة أكسجين واحدة في جزيء ثاني أكسيد الكبريت

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

كلوريد الثيونيل

وكلوريد الثيونيل سائل لا لون له ، يدخن في الهواء ويغلي عند ٧٩° س ، وينحل في وجود الماء إلى حمض الهدروكلوريك وحمض الكبريتوز

$$SOCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + H_2SO_3$$

تحضير ثالث أكسيد الكبريت SO_3 وحمض الكبريتيك H_2SO_4 :

يحضر ثالث أكسيد الكبريت بالتفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين ،ولكن التفاعل بينهما لا يتم وحده ، فيمكن ترك الغازين الجافين معًا عدة أيام دون أن يتفاعلا. ويحتاج إتمام التفاعل بينهما إلى عامل مساعد مثل أكاسيد النتروجين في طريقة الغرف الرصاصية أو البلاتين أو أكسيد الفناديوم كما في طريقة التماس .

طريقة الغرف الرصاصية Lead Chamber Process:

استخدمت هذه الطريقة لتحضير ثالث أكسيد الكبريت وحمض الكبريتيك في القرن الثامن عشر ، ويتم التفاعل في هذه الطريقة بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء في وجود عامل مساعد هو أبخرة حمض النتريك أو أكاسيد النتروجين . ويحدث التفاعل بينهما في غرف كبيرة من الخشب المبطن بألواح من الرصاص الذي تتكون على سطحه طبقة رقيقة من كبريتات الرصاص تمنعه من التآكل بواسطة الحمض أو الغازات، ولهذا سميت الطريقة بطريقة الغرف الرصاصية .

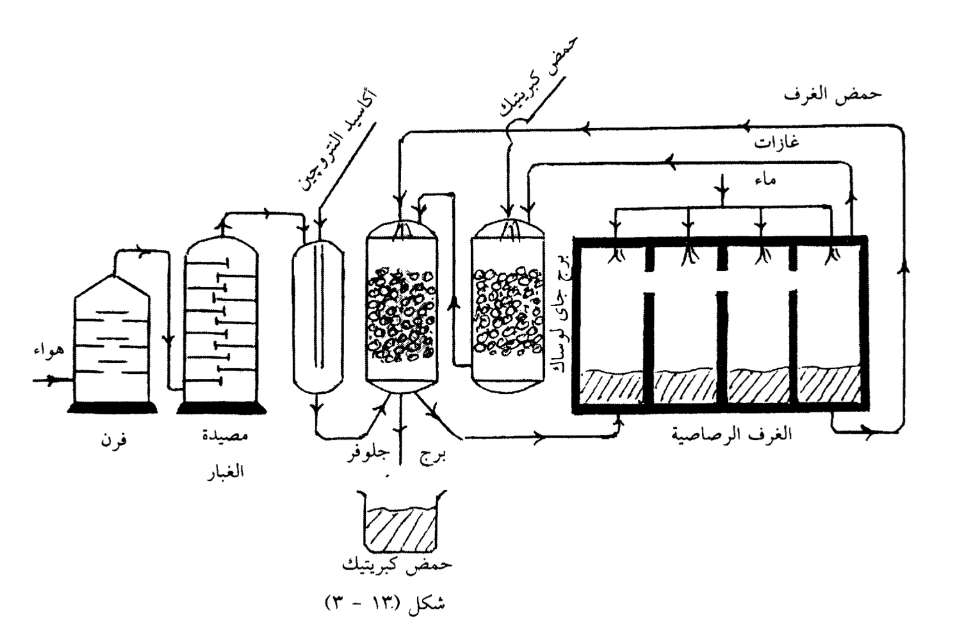
ويتم الحصول على غاز ثاني أكسيد الكبريت إما بحرق الكبريت وإما بحرق بيريت الحديد في الهواء في فرن خاص . والسبب في تفضيل بيريت الحديد على كبريتيدات الفلزات الأخرى هو أنه يحتوي على كمية زائدة من الكبريت بالإضافة إلى أنه يستمر في الاشتعال مادام هناك تيار كاف من الهواء

$$4Fe\ S_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe\ O_3 + 8SO_2$$

كذلك يتم الحصول على أكاسيد النتروجين إما بإمرار الهواء فوق أحواض تحتوي على حمض النتريك ، وإما بأكسدة النشادر بالهواء فوق شبكة من البلاتين ، ولا يحتاج التفاعل إلا لكميات صغيرة من أكاسيد النتروجين لأنها تعمل كعامل مساعد في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت .

وتبدأ العملية بإمرار خليط الهواء الساخن وثاني أكسيد الكبريت في مصيدة خاصة ، ثم يرفع هذا الخليط في برج خاص لخلطه بأكاسيد النتروجين ويدخل بعد ذلك في برج مملوء بقطع من السيراميك يعرف باسم « برج جلوفر » "Glover Tower" يسقط من قمته رذاذ من حمض الكبريتيك الوارد من الغرف الرصاصية ويعرف باسم « حمض الغرف » ، كما يتساقط من قمته أيضًا رذاذ من حمض الكبريتيك المحمل بأكاسيد النتروجين ، والوارد من برج آخر يعرف باسم « برج جاي لوساك » "Guy Lusac Tower" وبذلك تخرج الغازات التي تتكون من خليط من الهواء وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين وبعض بخار الحمض ، من قاع برج جلوفر متجهة إلى الغرف الرصاصية حيث تتم أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت .

ويؤدي رذاذ الماء المتساقط من قمة الغرف إلى إذابة ما يتكون من ثالث أكسيد الكبريت، وبذلك يتجمع في قاعها ما يعرف بحمض الغرف ، على حين تعاد بقية الغازات إلى برج جاي لوساك المشحون بقطع صغيرة من فحم الكوك لتقابل رذاذًا من حمض الكبريتيك المخفف إلى حد ما ولا يزيد تركيزه على ٨٠٪ ، ويقوم هذا بامتصاص أكاسيد النتروجين مكونًا ما يعرف باسم حمض نتروزوكبريتيك $NO.HSO_4$، ويعيدها إلى قمة برج جلوفر مرة أخرى (شكل ١٣ - ٣).



شكل (١٣ - ٣)

تحضير حمض الكبريتيك صناعيا بطريقة الغرف الرصاصية

ويتضح من ذلك أن برج جاي لوساك مهمته الأصلية هي الحفاظ على أكاسيد النتروجين وإعادتها إلى دورة الغازات ، أما برج جلوفر فهو يعيد هذه الأكاسيد إلى الغرف الرصاصية بعد أن يخفض درجة حرارتها إلى نحو ٥٠ س، بالإضافة إلى أنه يساعد على تركيز حمض الغرف الذي يتجمع في قاعه ويسحب منه كل فترة .

والحمض الناتج بهذه الطريقة يحتوي عادة على بعض الشوائب مثل كبريتات الرصاص وآثار من الزرنيخ وبعض أكاسيد النتروجين .

ومن المعتقد أن حمض النتريك أو أكاسيد النتروجين تؤكسد ثاني أكسيد الكبريت طبقًا للمعادلات التالية :

$$SO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO_2$$

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

ثم يتأكسد أكسيد النتريك مرة أخرى بأكسجين الهواء :

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

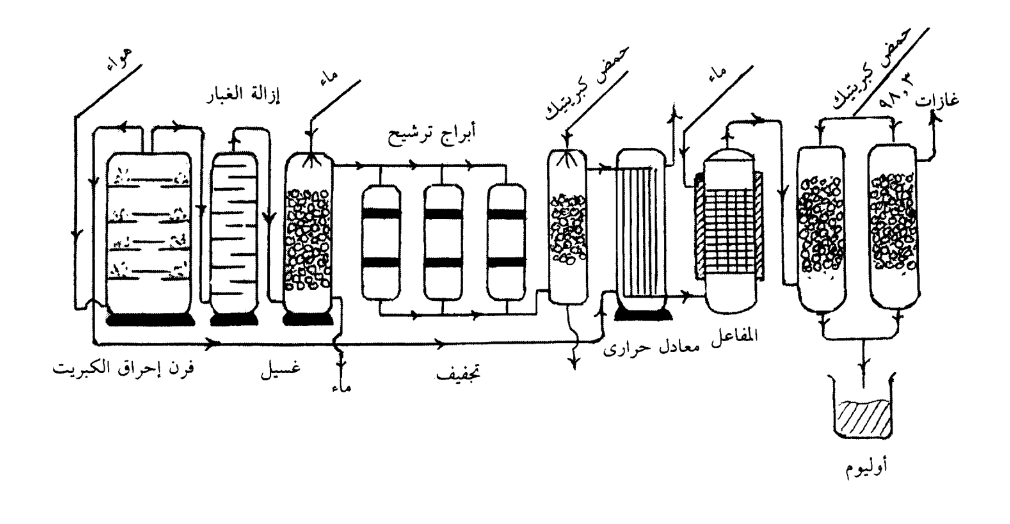
ويتكرر التفاعل مرة أخرى كما سبق .

وتدل هذه التفاعلات على أن أكاسيد النتروجين تقوم بدور العامل المساعد فقط ويطلق عليها اسم « حاملة الأكسجين » "Oxygen Carrier" .

طريقة التماس : Contact Process

استخدمت هذه الطريقة منذ مدة في تحضير ثالث أكسيد الكبريت وهي أحدث من طريقة الغرف الرصاصية ، وكان الحافز المستخدم هو فلز البلاتين المجزأ تجزيئًا دقيقًا والمرسب على الاسبستوس ، وأطلق عليها اسم « طريقة باديشه » "Badische Process" ، أو المرسب على كبريتات المغنسيوم اللامائية وأطلق عليها اسم « طريقة جريللو» "Grillo Proeess" . ويستخدم حاليًا أكسيد الفناديوم V_2O_5 بكفاءة عالية لتحضير حمض الكبريتيك بطريقة التماس ، ويصنع أكسيد الفناديوم على هيئة أقراص صغيرة يملأ بها برج التفاعل الذي يمرر فيه خليط من الهواء الجاف وثاني أكسيد الكبريت (شكل ١٣ -٤).

وقد لوحظ أن أكسيد الفناديوم يفقد فعاليته بعد مدة قصيرة من الاستعمال ، ويصاب بما يعرف باسم « تسمم الحافز » "Catalyst Poisoning" وتبين أن السبب في ذلك هو وجود بعض الشوائب في غاز ثاني أكسيد الكبريت الناتج من إحراق بيريت الحدي، مثل أكسيد الزرنيخوز As_2O_3، ولذلك يمرر خليط الهواء الساخن وغاز ثاني



شكل (١٣ - ٤)

تحضير حمض الكبريتيك صناعيا بطريقة التماس

أكسيد الكبريت في أبراج خاصة لإزالة الغبار، ثم يغسل الخليط الغازي بالماء ويمرر في مرشحات خاصة ثم يجفف بواسطة حمض الكبريتيك ، ويدفع بعد ذلك إلى برج التفاعل بعد ضبط درجة حرارته بواسطة مبادل حراري .

ونظرًا لأن تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين تفاعل متزن كما في المعادلة التالية :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

فإن زيادة كمية الأكسجين (الهواء) تساعد على دفع التفاعل الطردي وتؤدي إلى زيادة تكوين ثالث أكسيد الكبريت ، وعادة ما تكون نسب مكونات الخليط الغازي الذي يدخل برج التفاعل في الطريقة الصناعية كما يلي :

٧٪ من غاز ثاني أكسيد الكبريت الجاف .
١٠ ٪ من غاز الأكسجين .
٨٣٪ من غاز النتروجين (وهو من مكونات الهواء) .

وبذلك تصل نسبة غاز الأكسجين المستخدم إلى نحو ثلاثة أمثال الكمية التي يتطلبها تفاعل الأكسدة .

وتؤثر درجة الحرارة أيضًا على سير التفاعل ، حيث إن التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين تفاعل طارد للحرارة

$$SO_2\,(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) \rightleftharpoons SO_3\,(l) + 32160 \text{ calories}$$

ولهذا فإن زيادة درجة الحرارة عن حد معين تؤدي إلى تفكك ثالث أكسيد الكبريت الناتج ، ومثال ذلك أنه عند درجة حرارة ٤٣٤°س تصل نسبة التحول إلى ثالث أكسيد الكبريت نحو ٩٩٪ ، أما عند ٦٤٠° س فلا تزيد نسبة تكوين ثالث أكسيد الكبريت على ٦٠ ٪ ، ولهذا السبب يجب رفع درجة حرارة الغازات الداخلة إلى برج التفاعل إلى ٤٠٠° س، رغم أن التفاعل يبدأ فعلاً عند ٣٠٠° س .

وفي الطريقة الصناعية يجفف خليط الهواء وثاني أكسيد الكبريت أولا في أبراج مملوءة بقطع من الكوارتز ويتساقط من قمتها حمض كبريتيك متوسط القوة ، ثم ترفع درجة حرارة الخليط الغازي في المبادل الحراري بواسطة الحرارة الناتجة من فرق حرق البيريت حتى تصل درجة حرارتها إلى نحو ٤٠٠° س ، وتدفع بعد ذلك في برج التفاعل . وترتفع درجة الحرارة في برج التفاعل إلى نحو ٥٥٠° س ولذلك يلزم تبريد المفاعل من الخارج بإمرار الغازات الداخلة إليه حول سطحه الخارجي مما يساعد على خفض درجة حرارته ويساعد أيضًا على رفع درجة حرارة هذه الغازات إذا لم تكن عملية التبادل الحراري عالية الكفاءة . ويمكن أيضًا تبريد المفاعل بتيار من الماء .

وحمض الكبريتيك المحضر بطريقة التماس يكون عادة على درجة عالية من النقاء ، أما حمض الكبريتيك المحضر بطريقة الغرف الرصاصية فهو يحتوي على بعض الشوائب مثل كبريتات الرصاص ، وأكاسيد النتروجين والزرنيخ .

ويمكن التخلص من الزرنيخ بترسيبه على هيئة كبريتيد بإمرار كبريتيد الهدروجين في الحمض المخفف، ثم تقطير الحمض في وجود قليل من كبريتات الأمونيوم فتتحول أكاسيد النتروجين إلى غاز النتروجين على حين تبقى كبريتات الرصاص في إناء التقطير.

$$(NH_4)_2SO_4 + N_2O_3 \longrightarrow 2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

ولا يمكن تركيز الحمض المخفف بالتقطير إلى أكثر من ٩٨,٣٣٪ ويغلي هذا الحمض عند ٣٣٠° س، أما الحمض التجاري فلا يزيد تركيزه على ٩٥٪ على وجه التقريب.

ويتصف حمض الكبريتيك بشراهته للماء ، ولهذا فهو يستعمل في تجفيف كثير من الغازات التي لا تتفاعل معه ، أما حمض الكبريتيك الذي يصل تركيزه إلى ١٠٠ ٪ فهو إما يحضر من غاز ثالث أكسيد الكبريت مع قدر محسوب مع الماء لتكوين ما يعرف بأحادي الهدرات .

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow SO_3.H_2O\ (H_2SO_4)$$

وهي تعرف باسم حمض الكبريتيك اللامائي (١٠٠٪) وتنصهر عند ١٠,٤° س.
والتفاعل بين ثالث أكسيد الكبريت والماء تفاعل طارد للحرارة

$$SO_3(l) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l) + 21300\text{Calories}$$

ويضاف إلى ذلك قدر آخر من الحرارة يصل إلى نحو ١٨٠٠٠ سعر عند تخفيف الحمض الناتج بالماء ، وبذلك تصل درجة الحرارة المنطلقة عند التفاعل بين ثالث أكسيد الكبريت والماء لتكوين الحمض المخفف إلى نحو ٣٠٠٠٠ من السعرات .

ويمكن أيضًا تحضير حمض الكبريتيك اللامائي بخلط الحمض التجاري مع حمض الأوليوم المحتوي على زيادة من ثالث أكسيد الكبريت لامتصاص ما بالحمض التجاري من الماء .

وحمض الكبريتيك حمض قوي ثنائي القاعدية، ويتصف بقدرته العالية على انتزاع عناصر الماء من بعض المركبات، فهو يحول السكر إلى الفحم في درجة الحرارة العادية.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 12C + 11H_2O$$

وينحل حمض الكبريتيك المركز عند درجات الحرارة العالية إلى ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين .

$$2\,H_2\,SO_4 \longrightarrow 2\,H_2\,O + 2\,SO_2 + O_2$$

كما أن بعض أملاحه تتفكك بنفس الأسلوب عند تسخينها مثل كبريتات الألومنيوم.

$$2Al_2\,(SO_4\,)_3 \longrightarrow 2Al_2\,O_3 + 6\,SO_2 + 3O_2$$

وينحل بعضها الآخر إلى ثاني وثالث أكسيد الكبريت مثل كبريتات الحديدوز

$$2\,Fe\,SO_4 \longrightarrow Fe_2\,O_3 + SO_2 + SO_3$$

ومع ذلك فإن بعض الكبريتات الأخرى لا تتأثر بالحرارة مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4، وكبريتات المغنسيوم $MgSO_4$، وكبريتات الكالسيوم $CaSO_4$.

أحماض فوق الكبريتيك Persulphuric Acids

أهم هذه الأحماض حمض أحادي فوق الكبريتيك $H_2\,SO_5$، وحمض ثنائي فوق الكبريتيك $H_2\,S_2\,O_8$.

ويحضر **حمض أحادي فوق الكبريتيك** الذي يعرف أيضًا باسم «**حمض كارو**» "Caro's Acid" ، بتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع فوق أكسيد الهدروجين .

$$SO_3 + H_2\,O_2 \longrightarrow H_2\,SO_5$$

كما يمكن تحضيره بتفاعل فوق أكسيد الهدروجين مع حمض الكلوروسلفوتيك.

$$H_2\,O_2 + Cl\,SO_3H \longrightarrow H\,Cl + H_2\,SO_5$$

ويطرد كلوريد الهدروجين الناتج تحت ضغط مخفف فيتبقى الحمض على هيئة بلورات لا لون لها تنصهر عند ٤٥ ° س .

وحمض كارو عامل مؤكسد قوى فهو يؤكسد الأنيلين إلى نتروزوبنزين

$$H_2\,SO_5 + C_6\,H_5\,NH_2 \longrightarrow C_6\,H_5\,NO + H_2\,O + H_2\,SO_4$$

كما تؤكسد أملاحه يوديد البوتاسيوم إلى اليود

$$KH\,SO_5 + 2KI \longrightarrow K_2\,SO_4 + KOH + I_2$$

وحمض أحادي فوق الكبريتيك حمض أحادي القاعدية؛ لأنه عند معادلته بالقلويات يكون أملاحا هدروجينية فقط كما يلي:

$$H_2SO_5 + KOH \longrightarrow KHSO_5 + H_2O$$

ويدل على ذلك أيضًا انحلال هذه الأملاح الهدروجينية إلى الأكسجين والبيكبريتات.

$$2\,KHSO_5 \longrightarrow 2KHSO_4 + O_2$$

أما **حمض ثنائي فوق الكبريتيك** فيحضر أيضًا بتفاعل فوق أكسيد الهدروجين مع جزيئين من حمض الكلوروسلفوتيك.

$$H_2O_2 + 2ClSO_3H \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2\,HCl$$

وبعد طرد كلوريد الهدروجين يتبقى حمض ثنائي فوق الكبريتيك على هيئة بلورات لا لون لها تنصهر عند ٦٠° س.

ومحلول الحمض في الماء سريع الانحلال وهو ينحل أولا إلى حمض الكبريتيك وحمض أحادي فوق الكبريتيك الذي يتحول في نهاية الأمر إلى حمض الكبريتيك والأكسجين طبقًا للمعادلات التالية.

$$H_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5$$
$$H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$
$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

ويحدث نفس هذا التغير بالنسبة لمحاليل أملاح الحمض مثل فوق كبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_8$ فهي تتحول في وجود حمض الكبريتيك إلى بيكبريتات البوتاسيوم ويتكون أيضًا حمض كارو الذي يعمل عامل أكسدة.

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} 2KHSO_4 + H_2SO_5$$

ولهذا تستعمل فوق كبريتات البوتاسيوم عامل أكسدة في كثير من التفاعلات.

وتشبه الأحماض الفوقية فوق أكسيد الهدروجين في بعض خواصه فهي تطلق اليود من يوديد البوتاسيوم كما أنها تؤكسد كبريتات الحديدوز إلى كبريتات الحديديك.

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_5 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$
$$2\,FeSO_4 + H_2S_2O_8 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$$

حمض الثيوكبريتيك THiosulphurie acid $H_2S_2O_3$

حضر قديمًا بالتفاعل المباشر بين حمض الكبريتوز والكبريت ولكنه حمض غير ثابت، وهو ينحل عند إطلاقه من أملاحه إلى الكبريت، وثاني أكسيد الكبريت والماء.

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow S + SO_2 + H_2O$$

وأهم أملاح هذا الحمض ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$، وهي تستعمل في معايرة اليود .

أحماض الثيونيك Thionic Acids

هناك أكثر من نوع من أحماض الثيونيك، وأهمها **حمض ثنائي الثيونيك** Dithionic acid $H_2S_2O_6$ ، وهو يحضر بأكسدة حمض الكبريتوز ببرمنجنات البوتاسيوم .

$$2H_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2S_2O_6 + H_2O$$

ويمكن تحضير الحمض بتفاعل ملحه الباريومي مع حمض الكبريتيك، ثم تركيز الحمض الناتج تحت ضغط مخلخل ، ولكن التركيزات العالية من الحمض سريعًا ما تنحل إلى حمض الكبريتيك وثاني أكسيد الكبريت

$$H_2S_2O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2$$

وهناك أحماض ثيونيك أخرى مثل **حمض ثلاثي الثيونيك** $H_2S_3O_6$ **وحمض رباعي الثيونيك** $H_2S_4O_6$، **وحمض خماسي الثيونيك** $H_2S_5O_6$، **وحمض سداسي الثيونيك** $H_2S_6O_6$، وهي جميعًا أحماض غير ثابتة وتنحل إلى حمض الكبريتيك وحمض الكبريتوز والكبريت .

ويتكون الملح الصوديومي لحمض رباعي الثيونيك ، وهو رباعي ثيونات الصوديوم $Na_2S_4O_6$ بتفاعل اليود مع ثيوكبريتات الصوديوم.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

مركبات الكبريت مع الهالوجينات :

تقل قابلية الكبريت للاتحاد بالهالوجينات من الفلور إلى اليود فهو يكون مع الفلور عدة مركبات مثل أحادي فلوريد الكبريت S_2F_2، ورباعي فلوريد الكبريت SF_4 ، وسداسي فلوريد الكبريت SF_6، ويكون مع الكلور أحادي كلوريد الكبريت S_2Cl_2،

وثنائـي كلوريد الكبـريت SCl_2، أما مع البـروم فهو يكون مركبًـا واحدًا هو أحادي بروميد الكبريت S_2Br_2، على حين لا يتحد الكبريت باليود .

سداسي فلوريد الكبريت SF_6

يتكون بالاتحاد المـباشر بين الفلور والكبريت ، وهو عـبارة عن غاز لا لون له ولا رائحة، ويمكن أن يتحول بالتبريد إلى مسـحوق أبيض يتسامى إلى الغاز مرة أخرى عند ٦٣,٨ ° س وهو مركب ثابت .

أحادي كلوريد الكبريت S_2Cl_2

يحضر بإمرار غاز الكلور فوق الكبريت

$$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$

وهو سائل أصفر اللون يغلي عند ١٣٨ ° س ويتـحول إلى مادة صلبة عند تبريده إلى - ٨٠ ° م . وهو يعد أكثـر مركبات الكلور مع الـكبريت ثباتًا ، ولكنه يـنحل ببطء في وجود الماء إلى حمض الكبريتوز والكبريت وكلوريد الهدروجين .

$$2S_2Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow 3S + 4HCl + H_2SO_3$$

ويستخدم أحادي كلوريد الكبريت في إذابة الكبريت في عملية فلكنة المطاط كما أنه يستخدم في تحضير غاز الخردل من الإثيلين

$$\begin{matrix} S_2Cl_2 + CH_2 = CH_2 \\ CH_2 = CH_2 \end{matrix} \longrightarrow S\begin{matrix} \diagup CH_2\text{-}CH_2Cl \\ \diagdown CH_2\text{-}CH_2Cl \end{matrix} + S$$

الإثيلين — غاز الخردل

أحادي بروميد الكبريت S_2Br_2

يتكون بالاتحاد المـباشر بين البروم والكبريت ، وهو سائل أحـمر اللون يغلي عند ٥٦ ° س تحت ضـغط ٠,٢ مم زئبق ، ولكـنه يغلي مع بعـض الانحلال الجـزئي عند ٢١٠ ° س تحت الضغط الجوي المعتاد .

وينحل أحادي بروميد الكبريت في وجود الماء إلى حمض الهدروبروميك والكبريت وثاني أكسيد الكبريت .

$$2S_2Br_2 + 2H_2O + \longrightarrow SO_2 + 3S + 4HBr$$

السلنيوم Selenium (Se)
والتلوريوم Tellurium (Te)

يتشابه كل من السلنـيوم والتلوريوم مع الكبريت بنفس الطريقة التـي تتشابه بها أفراد مجموعـة الهالوجينات . وتظهر أفـراد المجموعة السادسـة في الجدول الدوري بعض التدرج في خواصها ، فعلى حين يعد أول وثاني أفراد هذه المجموعة من اللافلزات ، فإن التلـوريوم له مظهر الفـلزات وبعض مميـزاتها وهو يشـبه الزنك إلى حد مـا . أما السلنـيوم فهو يشـغل مكانًا متـوسطًا بين الكـبريت والتلوريوم فـهو يبدو في صـورتين إحداهما صورة فلزية ، والأخرى صورة لا فلزية .

ويوجد كل من السلنيوم والتلوريوم في قشرة الأرض بنسبة تقل كثيرًا عن نسبة وجود الكبريت فيها ، ويغلب وجودهما على هيئة سلينيدات وتلوريدات لبعض الفلزات وهي تشبه الكبريتيدات ، ومن أمثلتها سلينيد الرصاص PbSe ، وسلينيد النحاس Cu_2Se، وسلينيد الفضة Ag_2Se، وتلوريد الذهب $AuTe_2$، وتوجد أحيانًا مخـتلطة بخامات الكبريتيدات كما في بيريت الحديد وبيريت النحاس .

السلنيوم

وقد اكتشف السلنيوم عام ١٨١٧ بواسطة « برزيليوس » في الغبار الأحمر المتصاعد مع الغازات في أثناء صناعة حمض الكبريتيـك ، وفصل منه بأكسدة هذا الغبار بحمض النتريك إلى حمض السلنيك H_2SeO_4.

الخواص الفيزيائية للسلنيوم:

السـلنيـوم لافلز عـدده الذري ٣٤، ووزنه الذري ٧٨,٩٦، ويـوجد السـلنيـوم في صورتين تآصلـيتين ، تعرف إحداهما بـاسم السلنيوم الفلزي ، وهي الصـورة الثابتة ، وتتكون بتسخين السلنيوم إلى درجة حـرارة أقل قليلاً من درجة انصهاره ، وهي تنصهر عند ٢١٧° س وتصل كثافتها إلى ٤,٨ جم/سم٣، وعند تسخين هذه الصورة في أنبوبة مقـفلة ، تتسـامي إلى بلورات سـوداء اللون. ويتـصف السلنيـوم الفلزي بأنـه موصل للكهرباء. وتـقل مقاومته للتـيار عند تعريضه للضـوء، ولهذا استخدم كثـيرًا في صنع بعض الخلايا الضوئية .

أما الصورة اللافلزية للسلـنيوم فيتم الحصول عليها عند السمـاح للسلنيوم المرسب بالتماس مع مذيب مثل الكحول أو البنزين ، فـيتحول السلنيوم إلى بلورات حمراء من السلنيوم اللافلزي الذي يطلق عليه أحيانًا اسم السلنيوم القابل للذوبان .

وينصهر السلنيوم اللافلزي عند ١٧٠ ° س ولكنه سريعًا ما يتحول إلى السلنيوم الفلزي عند ٢١٧ ° س . ويمكن الحصول على السلنيوم الغرواني بترسيبه في المحاليل المخففة مثله في ذلك مثل الكبريت .

الخواص الكيمائية للسلنيوم :

السلنيوم أقل ميلا للتفاعل من الكبريت خاصة بالنسبة للأكسجين والهدروجين . ومع ذلك فإن ميل السلنيوم للتفاعل مع الهالوجينات يزيد على ميل الكبريت لها .

١ ـ التفاعل مع الهدروجين :

سلينيد الهدروجين : $H_2 Se_2$

غاز ذو رائحة كريهة يتحول إلى سائل عند تبريده إلى ـ ٤٢ ° س ، ويتحول إلى مادة صلبة عند ـ ٦٤ ° س ، وهو يذوب في الماء معطيًا محلولاً حمضي التأثير ، ويتفاعل مع محاليل أملاح الفلزات مكونًا سلينيدات تشبه الكبريتيدات .

ويحضر سلينيد الهدروجين بتفاعل حمض الهدروكلوريك مع سلينيد الحديدوز أو بتفاعل سلينيد الألومنيوم مع الماء .

$$Al_2 Se_3 + 6H_2 O \longrightarrow 3H_2 Se + 2Al (OH)_3$$

٢ ـ التأكسد (أكسيد السلنيوم)

يحترق السلنيوم في الهواء بلهب أزرق مكونًا أكسيد السلنيوم (ثاني أكسيد السلنيوم SeO_2) .

$$Se + O_2 \longrightarrow Se O_2$$

وثاني أكسيد السلنيوم يتكون على هيئة بلورات أبرية لا لون لها تتسامى عند ٣٠٠ ° س . وهو يعطي حمض السلنيوز "selenious acid" $H_2 Se O_3$ عند ذوبانه في الماء ، ويتبلور هذا الحمض ثنائي القاعدية من محاليله على هيئة منشورات لا لون لها ولكنها تنحل إلى أكسيد السلنيوم والماء عند تسخينها : ويمكن تحضير هذا الحمض بأكسدة السلنيوم بواسطة حمض النتريك .

ويمكن أكسدة السلنيوم ببرمنجنات البوتاسيوم إلى حمض السلينيك "Selenic acid" وهو يشبه حمض الكبريتيك ويكون بعض السلينات التي تشبه الكبريتات .

٣ ـ التفاعل مع الهالوجينات :

يتفاعل السلنيوم مباشرة مع الهالوجينات ومن أمثلة مركبات السلنيوم مع الهالوجينات

سداسي فلوريد السلنيوم SeF_6 ورباعي كلوريد السلنيوم $SeCl_4$، ورباعي بروميد السلنيوم $Se Br_4$.

وهو يختلف عن الكبريت في أنه يكون مع اليود أحادي يوديد السلنيوم $Se_2 I_2$ ورباعي يوديد السلنيوم SeI_4 .

ويتفاعل رباعي كلوريد السلنيوم مع ثاني أكسيد السلنيوم مكونًا كلوريد السلينيل ، وهو يقابل كلوريد الثيونيل في حالة الكبريت

$$Se\,Cl_4 + Se\,O_2 \longrightarrow 2SeOCl_2$$

كلوريد السلينيل
selenyl ehloride

التلوريوم (Te)

عرف التلوريوم منذ زمن طويل قبل أن يؤكد العالم « كلابروث » "Klaproth" وجود هذا العنصر عام ١٧٩٨ ، وأطلق عليه اسم التلوريوم ، وهي كلمة مشتقة من اللغة اللاتينية وتعني الأرض .

ويفصل التلوريوم من خامات البزموت وهي تلوريد البزموت $Bi_2 Te_3$ بمعاملتها بكربونات الصوديوم لتحويلها إلى تلوريد الصوديوم $Na_2 Te$، الذي ينفصل منه التلوريوم عند تركه في الهواء على هيئة مسحوق رمادي اللون.

الخواص الفيزيائية للتلوريوم :

التلوريوم عنصر عدده الذري ٥٢، ووزنه الذري ١٢٧,٦ ، ويوجد التلوريوم على هيئة صورة فلزية لها لمعة خاصة تشبه الزنك في بعض خواصه ، وهي تنصهر عند ٤٥٢ ° س وتغلي عند ١٣٩٠ ° س ويمكن الحصول على التلوريوم في صورة غير متبلورة عند ترسيبه من المحاليل ، كما أمكن الحصول على محاليل غروانية منه لها لون أزرق أو بني.

الخواص الكيميائية للتلوريوم :

رغم أن خواص التلوريوم الفيزيائية تشبه فلز الزنك ، فإن خواصه الكيميائية تشبه خواص اللافلزات مثل الزرنيخ .

١ ـ التفاعل مع الهدروجين :

يتكون تلوريد الهدروجين Hydrogen Telluride أو هدريد التلوريوم كما يسمى أحيانًا بتفاعل حمض الهدروكلوريك مع تلوريد المغنسيوم .

$$MgTe + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + TeH_2$$

وتلوريد الهدروجيـن سائل عند درجة الصفر ، ويتحول إلـى مادة صلبة عند ـ ٤٠° س ، وهو غاز في درجـات الحرارة العادية، ويتـفكك في وجود الضـوء أو في الهواء الرطب ويترسب منه التلوريوم .

٢ ـ التأكسد :

يشتعل التلوريوم في الهواء مكونًا أكسيد التلوريوم TeO_2 يتكون هذا الأكسيد كذلك بأكسدة التلوريوم بـحمض النتريك على هيئة بلورات لا لون لهـا، وهو شحيح الذوبان في الماء ولا يكون معه محلولاً حمضيا يحول ورق عباد الشمس إلى اللون الأحمر .

ويمكن تحضير بعض الأحماض من هذا الأكسيد مثل حمض التلوروز $H_2Te_2O_3$ Tellurous acid بتخفـيف محلول التلوريوم فـي حمض النتريك ويمكـن أكسدة هذا الحمض إلى حمض التلوريك H_2TeO_4 Telluric بواسطة برمنجنات البوتاسيوم .

$$TeO_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{حمض تلوروز}}{H_2TeO_3} \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{حمض تلوريك}}{H2TeO_4}$$

ويمكن الـحصول علـى أملاح التلورات بصـهر التلوريـوم مع كربونات الـصوديوم ونترات الصوديوم أو البوتاسيوم ، كما يمكن الحصول عليها بأكسدة تلوريت البوتاسيوم مثلاً بغاز الكلور أو بماء الكلور

$$K_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow K_2TeO_4 + 2HCl$$

وعند إحراق حمض التلوريك يتحـول إلى ثالث أكسيد التلوريوم TeO_3 الذي قـد ينحل بعد ذلك إلى ثاني الأكسيد والأكسجين

$$H_2TeO_4 \xrightarrow{-H_2O} TeO_3 \longrightarrow TeO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

٣ ـ الاتحاد بالهالوجينات :

يتحـد التلوريوم بالهـالوجينات مبـاشرة فيكون مـع الفلور رباعي وسداسـي فلوريد التلوريوم TeF_4 , TeF_6، ويكون مع الكلور ثنائي ورباعي كلوريد التلوريوم $TeCl_2$ $TeCl_4$، كما يتحد أيضًا بالبروم واليود $Te Br_2$, $Te Br_4$, $Te I_4$.

٤ ـ الاتحاد بالكبريت :

لا يكون التـلوريوم والكبـريت محلولاً جـامدًا Solid solution، ولكـن يتـحـد التلوريوم بالكبريت مكونًا ثنـائي كبريتيد التلوريوم TeS_2، وثلاثي كبريتـيد التلوريوم TeS_3.

البولونيوم Polonium (Po)

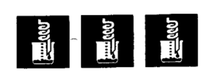
البولونيـوم عنصر مشع عـدده الذري ٨٤ ووزنه الذري ٢١٠ . وقد اكتشـف عنصر البولونيوم بواسطة بييروماري كوري عام ١٨٩٨ ، وتم فصله من البتشبلند، وأطلق عليه اسم البولونيوم تكريمًا لماري كوري التي ولدت في بولندا .

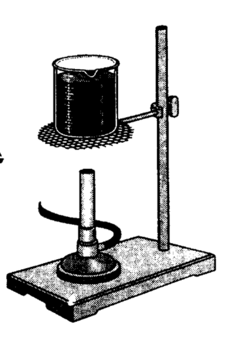
ويوجد البولونيوم بكمـيات ضئيلة جدا في خامات اليورانيوم ، وهو يـتميز بأن عمر النصف له قـصير إلى حد كـبير ، فهو لا يـزيد على ١٣٦ يومًا فقـط ؛ ولذلك لا يتم الحصول عليه إلا بكميات ضئيلة ، ويتضح ذلك عند مقارنة فترة عمر النصف للراديوم التي تصل إلى نحو ١٦٠٠ عام .

ولا يمكن دراسة خواص البولونيوم الفيزيائية والكيمائية إلا بعد فصله مباشرة .

ويشبه البولونيوم في خواصه الكيميائية عـنصر التلوريوم ، فيمكن ترسيبه على هيئة الكبريـتيد في الوسط الحـمضي ، كما يمكـن ترسيبه وفصلـه عن البزموت على هـيئة النترات القاعدية بإضافة الماء . ويمكن فصله عن البزموت الذي يوجد عادة مصاحبًا له بغمس شريحة من الفـضة في محلول كلوريدات الفلزين فيترسـب البولونيوم على هذه الشريحة .

ويستخدم البولونيوم مصدرًا للنيوترونات في عمليات الطاقة النووية والإشعاع .





الباب الرابع عشر

عناصر المجموعة الخامسة في الجدول الدوري

النتروجين - الفوسفور - الزرنيخ - الأنتيمون - البزموت

يقل التشابه بين أفراد هذه المجموعة إلى حد ما، خاصة بين أول أفراد هذه المجموعة، وهو النتروجين وهو لا فلز غازي، وبين آخر أفراد هذه المجموعة وهو البزموت، وهو عنصر فلزي . وتتدرج الخواص بين أفراد هذه المجموعة من الفوسفور، وهو لا فلز صلب، إلى الزرنيخ الذي ينتمي إلى مجموعة أشباه الفلزات ويتميز بأكاسيده المترددة، إلى الأنتيمون الذي تبدو فيه الصفات الفلزية أكثر من الزرنيخ، إلى البزموت الذي يتصف بصفات الفلزات، ومع ذلك نجد أن الخواص الكيميائية لهذه العناصر تختلف كثيراً عند الانتقال من عنصر إلى آخر، حتى أنه يمكن القول أنه لا توجد علاقة حقيقية حتى بين أي عنصرين متجاورين مثل النتروجين والفوسفور .

وتتشابه هذه العناصر في تكافؤها فهي إما ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ، ويحتوي المدار الخارجي في ذراتها على خمسة إلكترونات، كما يتبين من الجدول التالي (١٤- ١):

جدول (١٤ - ١)

العنصر	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
النتروجين	٥ , ٢	٧
الفوسفور	٥ , ٨ , ٢	١٥
الزرنيخ	٥ , ١٨ , ٨ , ٢	٣٣
الأنتيمون	٥ , ١٨ , ١٨ , ٨ , ٢	٥١
البزموت	٥ , ١٨ , ٣٢ , ١٨ , ٨ , ٢	٨٣

النتروجين (N_2) Nitrogen

يوجد النتروجين في الهواء الجوي بنسبة ٧٨ ٪ بالحجم أو بنسبة ٧٥,٥٪ بالوزن ، وقد حضر العالم الفرنسي « لافوازييه »"Lavoisier" النتروجين بامتصاص الأكسجين من الهواء وأطلق عليه كلمة «آزوت» "Azote" وهي كلمة مشتقة من اللغة الأغريقية وتعني « لا حياة » حيث أنه وجد أن هذا الغاز لا يمكن للكائنات الحية أن تعيش فيه .

ويوجد النتروجين بنسبة ضئيلة في مياه البحار، وكذلك في قشرة الأرض ، ونظرًا لاحتياج النباتات وغيرها من الكائنات الحية إلى هذا العنصر لتكون منه البروتينات فإن النتروجين يضاف دائمًا إلى التربة على هيئة بعض مركباته سهلة الذوبان في الماء مثل أملاح الأمونيوم أو النترات .

تحضير النتروجين :

١ ـ **من الهواء الجوي** : يمكن تحضير النتروجين بإمرار تيار بطيء من الهواء فوق فلز النحاس الساخن ، وبذلك يتفاعل أكسجين الهواء مع النحاس مكونًا الأكسيد ويتبقى غاز النتروجين .

ويمكن تحضير النتروجين بإسالة الهواء عند ـ ٢٠٠ ° س وتحت الضغط ، ثم تقطير الهواء المسال جيث يتصاعد غاز النتروجين أولاً (درجة غليانه ـ ١٩٦ ° س) ثم يتلوه غاز الأكسجين (درجة غليانه ـ ١٨٣ ° س) . والنتروجين الناتج يحتوي على قليل من بعض الغازات الخاملة التي يمكن فصلها بإعادة تجزئته .

٢ ـ **من مركبات النتروجين** : يحضر النتروجين في حالة نقية بأكسدة النشادر بالأكسجين

$$4\,NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

أو بتفاعل بعض أملاح الأمونيوم مثل كبريتات الأمونيوم مع نتريت البوتاسيوم بالتسخين ، وينحل نتريت الأمونيوم الناتج بالحرارة إلى النتروجين.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KNO_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2NH_4NO_2$$

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

الخواص الفيزيائية للنتروجين :

النتروجين غاز لا لون له ولا رائحة ، عدده الذري ٧ ووزنه الذري ١٤,٠٠٦، يتحول إلى سائل بالتبريد يغلي عند -١٩٦ ° س، يتجمد إلى مادة صلبة لا لون لها عند ـ ٢١٠ ° س، والنتروجين شحيح الذوبان في الماء حيث يذوب فيه بنسبة ٢٪ فقط عند ٨ ° س بالمقارنة بالأكسجين الذي يذوب في الماء بنسبة ٤ ٪ .

الخواص الكيميائية للنتروجين :

النتروجين غاز خامل لا يتفاعل مع أغلب الكواشف الكيميائية المعروفة في درجات الحرارة العادية . ويرجع هذا الخمول إلى الثبات الكبير للرابطة الكيميائية بين ذرتي النتروجين في جزيء الغاز N_2.

وعند تعريض الغاز تحت ضغط مخلخل إلى شرارة كهربائية يتحول نحو ٢ ٪ من الغاز إلى ما يعرف باسم النتروجين النشيط ، ويتوهج الغاز تحت هذه الظروف بوهج أصفر اللون نتيجة لتكون بعض ذرات النتروجين المفردة وقليل من الذرات المثارة للغاز وهي الذرات التي يعزى إليها نشاط غاز النتروجين فهي تتحد مع بعض الفلزات مثل المغنسيوم لتكوين نتريدات "Nitrides".

$$2N^{\star} + 3Mg \longrightarrow Mg_3N_2$$

ذرة مثارة   نتريد المغنسيوم

كما تتحد أيضًا مع بعض الهدروكربونات مثل الإثيلين مكونة سيانيد الهدروجين

$$2\,N^{\star} + C_2\,H_2 \longrightarrow 2HCN$$

ويتحد غاز النتروجين في درجات الحرارة العالية مع كثير من العناصر الأخرى ، فهو يتحد مثلاً مع غاز الهدروجين في وجود شرارة كهربائية ، كما أنه يتحد معه عند إمرار خليط من كل منهما على الحديد المسخن لدرجة ٥٠٠ ° س وتحت ضغط مرتفع ويتكون في هذه الحالات النشادر .

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2N\,H_3$$

ويتحد النتروجين أيضًا بالأكسجين في وجود شرارة كهربائية، ويتكون في هذه الحالة أكسيد النتريك.

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

كذلك يتحد غاز النتروجين عند درجات الحرارة العالية مع بعض الفلزات مكونًا نتريدات مثل نتريد المغنسيوم $Mg_3\,N_2$، ونتريد الكالسيوم $Ca_3\,N_2$ ونتريد الليثيوم $Li_3\,N$.

والنتروجين ثلاثي التكافؤ في كثير من مركباته مثل النشادر NH_3 ولكنه خماسي التكافؤ في بعضها الآخر مثل كلوريد الأمونيوم $NH_4\,Cl$.

مركبات النتروجين مع الهدروجين

يتحد غاز النتروجين بغاز الهدروجين تحت بعض الظروف الخاصة مكونًا عدة مركبات أهمها :

النشادر	NH_3	Ammonia
الهدرازين	$H_2N\text{-}NH_2$	Hydrazine
حمض الهدرازويك	N_3H	Hydrazoi acid

النشادر NH_3 وطرق تحضيرها :

تحضر النشادر بعدة طرق كما يلي :

١ ـ من أملاح النشادر :

استخدم كلوريد الأمونيوم منذ زمن بعيد في تحضير النشادر ، وكان يعرف باسم ملح النشادر "Sal - Ammoniac" وذلك بتسخينه مع الجير فيتصاعد منه غاز يذوب في الماء معطيًا محلولاً قلوي التأثير، وقد جمع هذا الغاز لأول مرة بواسطة العالم «بريستلي» عام ١٧٧٧ ، وأطلق عليه العالم الألماني «برجمان» "Bergman" اسم أمونيا عام ١٧٨٢ ويمكن أن تتكون النشادر بتفاعل أي ملح من أملاحها مع إحدى القلويات.

$$NH_4Cl + KOH \longrightarrow NH_3 + KCl + H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

٢ ـ من التقطير الإتلافي للمواد العضوية :

عند تقطير بعض المواد العضوية بمعزل عن الهواء ، مثل الفحم أو الخشب ، ينطلق ما بها من نتروجين على هيئة النشادر . ويتم الحصول على كميات كبيرة من السائل النشادري من تقطير الفحم الحجري، وتفصل منه النشادر بإعادة تقطيره مع قليل من الجير، ثم تمتص النشادر المتصاعدة في حمض الكبريتيك للحصول على كبريتات الأمونيوم التي تستخدم في إخصاب التربة الزراعية .

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

ويمكن الحصول على غاز النشادر في صورته النقية بتسخين كبريتات الأمونيوم مع الجير.

$$(NH_4)_2SO_4 + CaO \longrightarrow CaSO_4 + 2NH_3 + H_2O$$

٣ ـ بتفاعل النتروجين مع الهدروجين :

التفاعل بين غازي النتروجين والهدروجين تفاعل طارد للحرارة .

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2x12000 \text{ Calories}$$

ولذلك فإن زيادة درجة حرارة التفاعل عن حد معين تؤدي إلى تفكك النشادر المتكونة إلى عناصرها، وتصل نسبة التفكك إلى نحو ٠,٠٥٪ عند ٦٠٠° س تحت الضغط الجوي المعتاد، ولهذا فإن التفاعل يجري تحت ضغط مرتفع لأن زيادة الضغط تساعد على حدوث التفاعل الطردي وتكوين النشادر لأن الحجم يقل كذلك في هذا الاتجاه.

ويبين الجدول التالي تأثير كل من الضغط والحرارة على تكوين النشادر من عناصرها وعلى نسبة النشادر في خليط التفاعل عند كل حالة من حالات الاتزان.

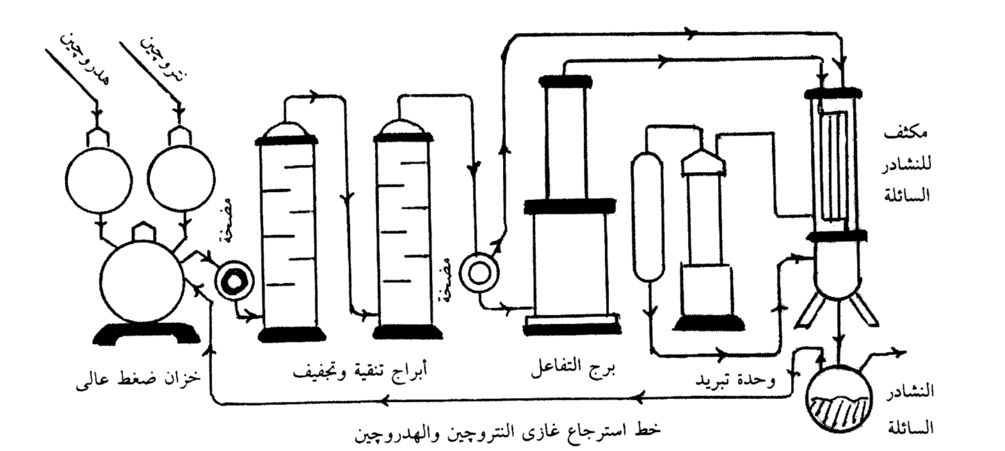
جدول (١٤ - ٢)

درجة الحرارة ° س	النسبة المئوية للنشادر المتكونة			
	ضغط ١ جو	ضغط ٥٠ جو	ضغط ١٠٠ جو	ضغط ٢٠٠ جو
٤٥٠	٠,٢٤	٩,٥	١٦,٢	٢٥,٣
٥٠٠	٠,١٣	٥,٧	١٠,٤	١٧,٦
٥٥٠	٠,٠٨	٣,٧	٦,٩	١٢,٠
٦٠٠	٠,٠٥	٢,٣	٤,٥	٨,٢

ويتضح من هذا الجدول أن نسبة كبيرة من النشادر تتكون عند درجة حرارة ٤٥٠° س وتحت ضغط ٢٠٠جو ، وتصل إلى نحو ٢٥,٣٪ ، إلا أنه لوحظ أن التفاعل يسري ببطء ملحوظ عند هذه الدرجة ، ولهذا يجري التفاعل بين غازي النتروجين والهدروجين عادة تحت ضغط ٢٠٠ جو وعند درجة حرارة ٥٥٠°س؛ لأن معدل التفاعل يكون أسرع في هذه الحالة، رغم أن نسبة النشادر المتكونة تحت هذه الظروف تصل إلى ١٢ ٪ فقط (شكل ١٤-١) .

وقد وجد أن زيادة الضغط إلى ١٠٠٠ جو يعطي حصيلة أعلى من النشادر تصل إلى نحو ٤٠ ٪ ، ولكن رفع ضغط التفاعل إلى هذا الحد يزيد من تكلفة النشادر المتكونة ويقلل من القيمة الاقتصادية للعملية بأكملها .

ونظرًا لأن حصيلة هذا التفاعل لا تزيد على ١٢ ٪ فقط من النشادر فإن خليط التفاعل الناتج يحتوي على قدر كبير من غازي النتروجين والهدروجين اللذين لم يدخلا في التفاعل ، ولهذا يمرر الخليط الغازي الخارج من برج التفاعل في مكثف خاص حيث تتحول النشادر إلى سائل عند ـ ٣٣° س ، ويعاد خليط غازي النتروجين والهدروجين إلى وعاء الغازات لإعادة استخدامهما في التفاعل، مما يحقق وفرًا كبيرًا في تكاليف هذه العملية .



شكل (١٤ - ١)

تحضير النشادر بطريقة هاربر

ويسري التفاعل بسهولة أكبر بين غازي النتروجين والهدروجين تحت هذه الظروف في وجود عامل مساعد مثل فلز الحديد، ولكن يجب أن يكون هذا الفلز نقيا وخاليًا من أية آثار للكبريت، ويتم ذلك عادة بحرقه في لهب الأوكسي هدروجين، ثم تبريده وتكسيره إلى قطع صغيرة وتنديته بعد ذلك بمحلول كربونات البوتاسيوم لزيادة نشاطه وفعاليته، وتعرف هذه الطريقة باسم طريقة هابر "Haber Process"

٤ ـ من سياناميد الكالسيوم :

تحضر كميات كبيرة من النشادر بالتحلل المائي لسياناميد الكالسيوم

$$Ca\,CN_2 + 3H_2\,O \longrightarrow Ca\,CO_3 + 2NH_3$$

ويحضر سياناميد الكالسيوم بتفاعل كربيد الكالسيوم مع النتروجين عند درجة حرارة عالية (نحو ١٠٠٠ ° س) .

$$Ca\,C_2 + N_2 \longrightarrow Ca\,CN_2 + C$$

ولهذا يبدو سياناميد الكالسيوم أسود اللون بسبب وجود الكربون به ، وعادة ما يندى بالماء للتخلص من أية آثار من كربيد الكالسيوم ، ثم يعامل بعد ذلك بالبخار تحت الضغط (١١ جو عند ١٨٠ ° س) .

٥ ـ باختزال حمض النتريك :

يمكن تحضير كميات صغيرة من النشادر باختزال أكاسيد النتروجين ، ويجري ذلك عادة بتسخين نترات الصوديوم مع تراب الزنك في وجود هدروكسيد الصوديوم ، كما يمكن استخدام الألومنيوم بدلاً من الزنك

$$NaNO_3 + 4Zn + 7Na\,OH \longrightarrow 4Na_2\,Zno_2 + NH_3 + 2H_2\,O$$

الخواص الفيزيائية للنشادر :

النشادر غاز لا لون له ذو رائحة نفاذة يتحول إلى سائل لا لون له عند ـ ٣٣ ° س ، وتتجمد إلى مادة صلبة عند - ٧٨ ° س . والنشادر سهلة الذوبان في الماء ، فيذوب منها نحو ١٣٠٠ حجم في حجم واحد من الماء عند درجة الصفر مكونة محلولاً قلوي التأثير يعرف باسم هدروكسيد الأمونيوم ، ويحتوى المحلول المشبع للنشادر على نحو ٤٠٪ عند ١١ ° س ، ونحو ٣٣,٥٪ عند ٢٢ ° س .

الخواص الكيميائية للنشادر :

تتفاعل النشادر مع الأحماض مكونة أملاح الأمونيوم مثل كلوريد الأمونيوم وكبريتات الأمونيوم.

$$NH_4 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$NH_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

وهي تتحد أيضًا مع ثاني أكسيد الكربون مكونة كربامات الأمونيوم

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow (NH_3)_2CO_2$$

وتركيبها الحقيقي NH_2COONH_4

كربامات الأمونيوم

ولكنها تتحد مع غاز ثاني أكسيد الكربون في وجود الماء مكونة كربونات الأمونيوم

$$2NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

كربونات الأمونيوم

كذلك تتحـد النشادر وهي في حالتها السـائلة بالصوديوم أو البوتاسيـوم لتكوين ما يعرف باسم أميد الصودا "Sodamide" أو أميد البوتاسا "potassamide" حيث يحل الفلز محل ذرة هدروجين في جزيء النشادر

$$Na + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + (H)$$

وأميد الصودا مـسحوق أبيض اللون ينصهر عنـد ١٥٥° س ويتسامي عند ٤٠٠° س مع الانحلال ، وهو يتفاعل مع الماء مكونًا النشادر وهدروكسيد الصوديوم

$$NaNH_2 + HOH \longrightarrow NaOH + NH_3$$

وتتـحد الـنشادر أيـضًا بغـاز الكـلور حيـث تحل ذرات الكـلور محـل كل ذرات الهدروجين في جزيء النشادر مكونة ثلاثي كلوريد النتروجين

$$NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3HCl$$

ثلاثي كلوريد النتروجين

وثلاثي كلوريد النتروجين سائل شديد الانفجار عند تعرضه للرج ، ويتكون في هذا الانفجار كل من الكلور والنتروجين.

$$2NCl_3 \longrightarrow N_2 + 3Cl_2$$

ويتكون مركب بين الفلور والنتروجين يعرف باسم ثلاثي فلوريد النتروجين بالتحليل الكهربائي لفلوريد الأمونيوم الهدروجيني، وثلاثي فلوريد النتروجين NF_3 غاز لا لون له يتحول إلى سائل عند ـ ١٩٩° س

كذلك تتفاعل النشادر مع اليود أو مع أحـادي كلوريد اليود مكونة مركبًا أسود اللون هو عبارة عن ثلاثي يوديد النتروجين متحدًا بجزيء من النشادر $NI_3 . NH_3$ أو $N_2H_3I_3$ وثلاثي يوديد النتروجين شديد الحاسية للطرق وينفجر بشدة مكونًا اليود والنتروجين.

ولا تشـتعل النشـادر في الهـواء، ولكنها تـشتعل فـي جو من الأكـسجين وتـعطي النتروجين والماء.

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

ولكنها تـتأكسد في وجود عـامل حافز مثل شـبكة من البلاتين وعـند درجة حرارة مرتفعة إلى أكسيد النتريك

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

وعند أكسـدة النشادر فوق شـبكة البلاتيـن الساخنة بخلـيط من الهواء وبخـار الماء تتكون نترات الأمونيوم

$$4NH_3 + 4O_2 \longrightarrow 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

الهدرازين $NH_2 - NH_2$

يعد الهدرازين مكونًا مـن جزيئين من جزيئات النشادر بعد نزع ثلـث ما بكل منهما من الهدروجـين، ويحضر الهـدرازين من النشادر بطريقـة «راشيج» "Raschig Process"، وتعامل فيـها النشادر بمحلول هيـبوكلوريد الصوديوم، ويعتـقد أنه يتكون في هذا التفاعل مركب الكلورامين الذي يتفاعل مع جزئ ثان من النشادر مكونًا الهدرازين.

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

$$NH_2Cl + NH_3 \xrightarrow{NaOH} NH_2.NH_2 + NaCl + H_2O$$

ويكون الهـدرازين أملاحًـا مع الأحماض مـثل كبريتـات الهدرازين وهـدروكلوريد الهدرازين $N_2H_4 . H_2SO_4$، $N_2H_4 . HCl$، وهي أملاح متبلورة وسهلة الذوبان في المـاء. ويمكن الحـصول على هدرات الهـدرازين بتقـطير أحد هـذه الأملاح مع هدروكسيد البوتاسيوم في أوان من الفضة أو البلاتين.

$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow N_2H_4 . H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

وهدرات الهدرازين سائل يدخن في الهواء وله رائحة النشادر وهو يشبه القلويات في أنه يسبب تآكل الزجاج،ولذلك تجري؛ عمليـات التقطير في أوان من الفضة أو البلاتين وتغلي هدرات الهدرازين (١٠٠٪) عند ١٩٩ ° س. ويمكن الـحصول عليها بنسب مختلفة على هيئة محاليلها في الماء.

ويمكن الحصول على الهدرازين بتسخين هدرات الهدرازين مع أكسيد الباريوم أو مع هدروكسيد الصوديوم

$$N_2H_4 . H_2O + BaO \longrightarrow Ba(OH)_2 + N_2H_4$$

والهدرازين النقي سائل لا لون له ذو رائحة مميزة يغلى عند ١١٣,٥ °س ويتجمد إلى مادة صلبة عند ١,٤ °س ، وهو يتحد بسهولة بالماء مكونًا هدرات الهدرازين كما يتحد بالأحماض مكونًا الأملاح .

ويستخدم الهدرازين كعامل اختزال ، وهو مركب سام قوي المفعول وتستخدم بعض مشتقاته مثل فينل هدرازين أو ٤,٢ ـ ثنائي نتروفنيل هدرازين في تكوين مشتقات متبلورة مع الألدهيدات والكيتونات .

حمض الهدرازويك N_3H

حمض الهدرازويك حمض قوي، ويكون أملاحًا مع القلويات ويمكن الحصول على الحمض بتقطير ملحه الصوديومي مع حمض الكبريتيك المخفف.

$$NaN_3 + H_2SO_4 \longrightarrow N_3H + NaHSO_4$$

وهو سائل لا لون له يغلي عند ٣٧ °س وقد ينفجر عند تقطيره ، وهو يذيب كثيرًا من الفلزات مثل الزنك مع تصاعد غاز الهدروجين.

$$2N_3H + Zn \longrightarrow \underset{\text{أزيد الزنك}}{Zn(N_3)_2} + H_2$$

ويمكن الحصول على أزيد الصوديوم بتفاعل محلول نتريت الصوديوم مع كبريتات الهدرازين في محلول متعادل .

$$NaNO_2 + N_2H_4 . H_2SO_4 \longrightarrow NaN_3 + HNO_3 + H_2O$$

ويعد أزيد الصودوم المحضر بهذه الطريقة مصدرًا للحمض نفسه ، وتستخدم بعض الأزيدات مثل أزيد الرصاص PbN_3 كمادة مفجرة بديلاً لفلمتات الزئبق .

والصيغة التركيبية لحمض الهدرازويك يبدو فيها التكافؤ الأحادي للهدروجين والتكافؤ الثلاثي للنتروجين.

$$\begin{matrix} N \diagdown \\ \| \quad NH \\ N \diagup \end{matrix} \quad \text{or} \quad N \equiv N \rightarrow NH$$

أكاسيد النتروجين وأحماضه الأكسجينية

أهم أكاسيد النتروجين هي :

أكسيد النتروز	N_2O	Nitrous Oxide
أكسيد النتريك	NO	Nitric Oxide
أنهدريد النتروز	N_2O_3	Nitrous anhydride
فوق أكسيد النتروجين	N_2O_4 أو NO_2	Nitrogen peroxide
أنهدريد النتريك	N_2O_5	Nitrie anhydride

أكسيد النتروز N_2O

كان بريستلي هو أول مـن حضر أكسيد النتروز عام ١٧٧٥ بتأثـير برادة الحديد على أكسيد النتريك .

$$2\,NO + Fe + H_2O \longrightarrow N_2O + Fe(OH)_2$$

ثم قام « برتـوليه » "Berthollet" عام ١٧٨٥ بتحضيره بعـد ذلك بتسخين نترات الأمونيوم .

$$NH_4NO_3 \longrightarrow 2H_2O + N_2O$$

وأكسيد النتروز غاز لا لون له يذوب في الماء البارد مكونًا محلولاً متعادلاً ويمكن طرد الغاز منه بالتسخين . ورغم أن الغاز لا يحتوي على نسبه عالية من الأكسجين في تركيبه إلا أنه مثل الأكسجين يساعد على الاشتعال .

وقد اكـتشـف « ديفي » "Davy" أن استنشـاق هذا الغاز يساعد عـلى الإحساس بالانتـعاش وقد يسـبب الضحـك أحيانًا ، ولـهذا أطلق علـيه اسم « غاز الـضحك » "Laughing Gas" وقد استعمل عام ١٨٠٠ كمخدر في علاج الأسنان وفـي بعـض العمليات الجراحية بعد خلطه بالأكسجين .

أكسيد النتريك NO

يعد أكـسيد النـتريك من أكثـر أكاسيـد النتروجيـن ثباتًا وهو الوحـيد من أكاسـيد النتروجين التي لا تذوب في الماء

ويمكن تحضير أكسيد النتريك بتفاعل النحاس مع حمض النتريك.

$$3\,Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

أو باختزال حمض النتريك بكبريتات الحديدوز

$$2KNO_3 + 6Fe\,SO_4 + 4H_2\,SO_4 \longrightarrow 2NO + 3Fe_2\,(SO_4\,)_3 + K_2\,SO_4 + 4H_2\,O$$

كذلك يمكن تحضيره بتفكك الأكاسيد العليا للنتروجين مثل فوق أكسيد النتروجين

$$3NO_2 + H_2\,O \longrightarrow NO + 2\,HNO_3$$

أو بالتفاعل المباشر بين النتروجين والأكسجين بواسطة شرارة كهربائية، وكانت هذه الطريقة مستخدمة لتثبيت نتروجين الجو قبل استخدام طريقة هابر لتحضير النشادر .

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO - 2 \times 21600 \text{ calories}$$

ويبدو من هذا التفاعل أنه تفاعل ماص للحرارة .

وغاز أكسيد النتريك لا لون له يغلي عند ـ ١٥٠° س ويتجمد إلى مادة صلبة عند ـ ١٦٠° س ، وهو شحيح الذوبان في الماء ، وهو يذوب في محاليل أملاح الحديدوز مكونًا محاليل بنية اللون نتيجة لتكوين متراكبات مثل $Fe\,Cl_2\,.NO$ تعرف باسم مركبات النتروزو ، وهي الأساس المستخدم في اختبار الحلقة السمراء للكشف عن حمض النتريك ، وعند تسخين هذه المركبات ، يختفي اللون البني ويتصاعد غاز أكسيد النتريك.

ويختزل أكسيد النتريك بواسطة برادة الحديد إلى أكسيد النتروز (انظر أكسيد النتروز)، ولكنه يختزل بواسطة القصدير وحمض الهدروكلوريك إلى الهدروكسيلامين.

$$2\,NO + 3\,H_2 \longrightarrow 2NH_2\,OH$$

وهو يتفاعل مع الأكسجين مكونًا فوق أكسيد النتروجين بني اللون

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow N_2\,O_4\,(2NO_2\,)$$

كما يتحد بغاز الكلور مكونًا كلوريد النتروزيل "Nitrosyl choride"

$$2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

كلوريد النتروزيل

فوق أكسيد النتروجين NO_2 أو N_2O_4

يعرف أيضًا باسم ثاني أكسيد النتروجين ، وهو يحضر بأكسدة أكسيد النتريك كما سبق ذكره ، أو بتفكك نترات بعض الفلزات الثقيلة مثل الرصاص بالتسخين .

$$2\,Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

وثاني أكسيد النتروجين غاز بني اللون وهو سهل الذوبان في الماء، وقد كان بريستلي هو أول من لاحظ أن ثاني أكسيد النتروجين يفقد لونه بالتبريد ويتحول إلى اللون البني مرة أخرى عند تدفئته، وقد تبين بعد ذلك عام ١٨٦٢ (بواسطة بلايفير ووانكلين) أن فقد اللون سببه تحول ثاني أكسيد النتروجين بني اللون إلى ثنائي النتروجين رباعي الأكسيد.

$$2NO_2 \underset{\text{تسخين}}{\overset{\text{تبريد}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

ولهذا يطلق على خليط هذين الصنفين اسم فوق أكسيد النتروجين، ويتحول هذا الغاز إلى سائل عند ٢٢ ° س لا يحتوي على أكثر من ١ ٪ من ثاني أكسيد النتروجين بني اللون ، وعند تبريده إلى ـ ١٠ ° س يتحول إلى مادة صلبة لا لون لها تتكون من رباعي الأكسيد N_2O_4 فقط .

ويعد فوق أكسيد النتروجين أنهدريدا مختلطًا فهو يتفاعل مع الماء أو مع القلويات مكونًا خليطًا من النترات والنتريت.

$$2\,KOH + N_2O_4 \longrightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

ويحدث نفس التفاعل مع الماء فيتكون خليط من حمض النتريك وحمض النتروز ، ولكن نظرًا لأن حمض النتروز ليس ثابتًا ، فإن نتيجة هذا التفاعل هو تكون حمض النتريك وأكسيد النتريك.

$$3\,N_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3 + 2NO$$

ويتفاعل فوق أكسيد النتروجين مع الفلزات مثل البوتاسيوم الذي يشتعل في وجود هذا الغاز مكونًا نترات البوتاسيوم وأكسيد النتريك

$$K + N_2O_4 \longrightarrow KNO_3 + NO$$

ويتم تفاعل مماثل مع كل من الصوديوم والزئبق، ولكنهما لا يشتعلان، على حين يتفاعل الرصاص مع هذا الغاز ببطء ملحوظ .

ويتفاعل فوق أكسيد النتروجين أيضًا مع بعض أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الباريوم وعند درجة حرارة ٢٠٠ ° س يتوهج أكسيد الباريوم متحولاً إلى خليط من نترات ونتريت الباريوم.

$$2\,BaO + 2\,N_2O_4 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + Ba(NO_2)_2$$

ورغم احتواء فوق أكسيد النتروجين على ضعف كمية الأكسجين الموجودة بجزيء

أكسيد النتريك؛ إلا أنه لا يتخلى عن هذا الأكسجين بسهولة؛ ولهذا فهو لا يساعد على الاشتعال بسهولة، ومع ذلك فإن الفوسفور والكربون يشتعلان في وجوده مثل البوتاسيوم ويتحول هو إلى غاز النتروجين . وفي حالات أخرى يكون ناتج هذا التفاعل هو أكسيد النتريك كما في حالة البوتاسيوم ، وسريعًا ما يتحول أكسيد النتريك إلى فوق أكسيد النتروجين وهكذا تستمر عملية الأكسدة والاختزال إلى ما لا نهاية .

أنهدريد النتروز N_2O_3

يحضر أنهدريد النتروز بتفاعل أكسيد النتريك مع فوق أكسيد النتروجين.

$$NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$$

ويمكن الحصول على خليط مناسب من كل من أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين بتفاعل أكسيد الزرنيخوز مع حمض النتريك

$$2HNO_3 + 2H_2O + As_2O_3 \longrightarrow 2H_2AsO_4 + NO + NO_2$$

وأنهدريد النتروز يتحول عند ـ ١٠٣ ° س إلى بلورات زرقاء اللون ، ولكنه سريعًا ما يتفكك عند انصهاره مكونًا أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين

$$2N_2O_3 \rightleftharpoons 2NO + N_2O_4$$

ويتم هذا التفكك تدريجيا حتى تصل درجة الحرارة إلى الصفر وعندها يظل لون السائل الناتج مائلاً إلى الأزرق ، ويتحول لون السائل بعد ذلك إلى اللون الأخضر بسبب تفكك فوق أكسيد النتروجين، وتكون ثاني أكسيد النتروجين بني اللون .

ويعرف انهدريد النتروز أيضًا باسم ثلاثي أكسيد النتروجين وهو غير ثابت في درجات الحرارة العادية أي في حالته الغازية ، ويمكن الحصول عليه بنزع عناصر الماء من حمض النتروز .

$$2HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

ولكنه سريعًا ما يتفكك كما سبق ذكره ، ويشبه هذا التفاعل انحلال حمض الكربونيك إلى ثاني أكسيد الكربون والماء .

أنهدريد النتريك N_2O_5

يعرف أيضًا باسم خماسي أكسيد النتروجين . وقد حضر في أول الأمر بفعل غاز الكلور الجاف في نترات الفضة الصلبة عند ٦ ° س حيث ينتزع الكلور الفضة مطلقًا خماسي أكسيد النتروجين والأكسجين

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 \longrightarrow 4AgCl + O_2 + 2N_2O_5$$

ويمكن تحضيره بسهولة بتفاعل خامس أكسيد الفوسفور مع حمض النتريك المركز الذي تصل كثافته إلى ١,٥ جم/سم^{3}.

$$2HNO_3 + P_2O_5 \longrightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$$

ويتكون أنهدريد النتريك على هيئة بلورات لامعة لا لون لها تنحل إلى حد ما عند ٣٠° س إلى سائل أصفر اللون ، وينحل تمامًا عند تسخينه إلى ٥٠° س .

ويتفاعل أنهدريد النتريك مع الماء مكونًا حمض النتريك كما يتفاعل مع النشادر مكونًا نترات الأمونيوم.

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

$$N_2O_5 + 2NH_4OH \longrightarrow 2NH_4NO_3 + H_2O$$

وهو عامل مؤكسد قوي يتفاعل مع كثير من المواد العضوية بعنف شديد؛ ولهذا لا يمكن تحضيره إلا في أجهزة من الزجاج لا توجد بها سدادات من الفلين أو المطاط .

الأحماض الأكسجينية للنتروجين :

أهم أحماض النتروجين هي :

حمض النتريك	HNO_3	Nitric Acid
حمض النتروز	HNO_2	Nitrous Acid
حمض الهيبونتروز	$(HNO)_2$	Hyponitrous Acid

حمض النتريك HNO_3

١ ـ يحضر حمض النتريك بتفاعل ملح نترات شيلي ، وهي نترات الصوديوم مع حمض الكبريتيك المركز .

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

ويتم التفاعل في أوعية من الحديد ويستقبل الحمض الناتج في أوعية من الفخار أو السليكا لا تتأثر بالحمض . وتصل قوة الحمض الناتج إلى نحو ٩٠ ـ ٩٥٪ في بداية عملية التقطير ، وتمتص غازات أكاسيد النتروجين في الماء ، وهي الغازات الناتجة من بعض الانحلال للحمض ، للحصول على كمية أخرى من الحمض المخفف .

$$4NO + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3$$

ويقف التـفاعل عند تكـوين كبريتـات الصوديوم الهدروجـينية حيـث إن رفع درجة الحرارة لـتكوين مزيد من الـحمض كما فـي حالة حمض الهـدروكلوريك يتسـبب في تكسير وانحلال الحمض الناتج .

٢ ـ يحـضر حـمض الـنتـريك أيضًـا بطريـقة تـعرف باسـم «طريقـة أوسـتفـالد» "Ostwald Process" وتؤكسد فيها النشادر بإمرارها مع الهواء فوق شبكة من البلاتين مسخنة لدرجة الاحمرار .

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

ويجب ألا تزيد نسبة النشادر في الخلـيط على ٨ ٪ وإلا تفاعلت الزيادة من النشادر مع بعض حمض النتروز المتكون وتحولـت إلى غاز النتروجين، كذلك يجب ألا تزيد مدة تلامس الـخليط مع شبكة الـبلاتين على جـزء من ألف جزء من الثانـية وألا تزيد درجة الحرارة على ٨٠٠ ْس وإلا تفكك أكسيد النتريك المتكون إلى عناصره، وتسبب ذلك في تحول النشادر إلى النتروجين كما يلي :

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

ويذاب أكسيد النتريـك الناتج من أكسدة النشادر في الماء بعد أن يتأكـسد بأكسجين الهواء مكونًا حمض النتريك .

$$4NO + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3$$

٣ ـ يمكن تحضير حـمض النتريك من نتروجين الجو وذلك بإمـرار شرارة كهربائية في الهواء لتكوين أكسيد النتريك الذي يـؤكسد بعد ذلك ويذاب في الماء مكونًا حمض النتريك .

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

ويمتص أكسيد النتريك الناتج من أكسدة النشادر أو من الهواء بإمراره في عدة أبراج مشحونة بالكوارتز ليقابل رذاذًا من حمض النتريك المخفف يتساقط من قمتها .

ويتم تركـيز الحمض بخلـطه مع كمية كـبيرة من حمـض الكبريتك (نحـو ٣ أمثال حجـمه) وتقطـيره، وبذلك يـمكن الحصـول على حـمض نتريـك تركيزه نـحو ٩٨٪ HNO_3.

الخواص الفيزيائية لحمض النتريك :

حمض النتريك في حالته النقية سائل لا لون له عند خلوه من أكاسيد النتروجين ، وتصل كثافته إلى ١,٥ جم/سم٣، عند ١٥ ° س ، وهو يغلي مع بعض الانحلال عند ٨٦ ° س ، ويتجمد إلى مادة صلبة تشبه الجليد عند ـ ٤١ ° س.

وعند تقطير الحمض المخفف ترتفع درجة حرارة البخار تدريجيا إلى ١٢١ ° س ، وعندها يغلي حمض تركيزه ٦٨ ٪ HNO_3 ، وهذا الحمض هو حمض النتريك التجاري المعتاد وكثافته ١,٤١٤ جم/سم٣، ويعد حمض النتريك ثابت الغليان لأنه عند تقطير حمض أكثر تركيزًا من ذلك ، يفقد الحمض بعض أكاسيد النتروجين، وعندما يصل تركيزه إلى ٦٨ ٪ يتقطر الحمض دون انحلال عند ١٢١ ° س.

الخواص الكيميائية لحمض النتريك :

١ ـ **التفاعل مع الفلزات** : الحمض النقي الذي يصل تركيزه إلى ١٠٠ ٪ HNO_3 لا يتفاعل مع الفلزات، ولكنه يتفاعل معها في وجود بعض الماء مكونًا أملاح النترات. وحمض النتريك حمض أحادي القاعدية ويماثل في قوته حمض الهدروكلوريك، وأهم أملاحه هي نترات الصوديوم $NaNO_3$ ، وهي المصدر الرئيسي لحمض النتريك ، ونترات البوتاسيوم KNO_3 وهي تستعمل في صنع أنواع من المواد المتفجرة مثل البارود، ونترات الأمونيوم التي تدخل في صنع بعض أنواع الذخيرة، NH_4NO_3 ، ونترات الفضة $AgNO_3$ ، وهي من أهم أملاح الفضة الذائبة ، ونترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ ، وهي أيضًا من أملاح الرصاص سهلة الذوبان في الماء .

وتتكون جميع هذه النترات بتفاعل الحمض مع أكسيد الفلز أو مع كربوناته ومثال ذلك:

$$K_2CO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2K_2NO_3 + CO_2 + H_2O$$

أما عندما يتفاعل الحمض مع الفلز مباشرة، فإن جزءًا منه ينحل إلى حد ما، وبذلك يسلك الحمض في هذه الحالة مسلك العامل المؤكسد، وهو يذيب بعض الفلزات مثل الفضة والزئبق والنحاس، ولكنه لا يذيب الذهب أو البلاتين .

ويختلف تفاعل الحمض مع الفلزات من حالة إلى أخرى ، فهو يتفاعل مثلاً مع النحاس مكونًا نترات النحاس وأكسيد النتريك.

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

ويبدو أن التفاعل يبدأ فقط عند وجود أكاسيد النتروجين، ويتوقف هذا التفاعل تمامًا عند استعمال حمض مخفف تركيزه ٣٪، وخال من أكاسيد النتروجين. ويتفاعل حمض النتريك بأسلوب مماثل مع كل من الفضة والرصاص والزئبق .

ويتفاعل الحمض المركز مع **القصدير** محولاً إياه إلى حمض ميتا قصديريك (حمض ميتا ستانيك Metastannic Acid H_2SnO_3) ويسلك بذلك حمض النتريك مسلك العامل المؤكسد.

أما مع **الزنك** وبعض الفلزات الأخرى التي يسهل أكسدتها، فإن حمض النتريك يتفاعل معها مع تصاعد بعض أكاسيد النتروجين مثل فوق أكسيد النتروجين وأكسيد النتريك. ويتفاعل الزنك مع نترات الصوديوم في وجود هدروكسيد الصوديوم، ويختزلها إلى النشادر مع تكون زنكات الصوديوم.

$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH \longrightarrow NH_3 + 4NaZnO_2 + 2H_2O$$

زنكات الصوديوم

ولا يتفاعل حمض النتريك مع **الألومنيوم** رغم أن الألومنيوم يذوب في حمض الهدروكلوريك ، كذلك يتحول **الحديد** في وجود حمض النتريك المركز إلى حالة سلبية Passive، ولا يتفاعل أيضًا مع الحمض، والسبب في ذلك هو تكوين طبقة رقيقة من أكسيد الفلز فوق سطحه تمنعه حتى من التفاعل مع حمض النتريك المخفف.

٢ ـ النيترة Nitration:

يتفاعل حمض النتريك مع بعض المركبات العضوية بطريقة خاصة ، حيث تحل مجموعة نترو NO_2 ـ "Nitro Group" محل ذرة هدروجين في المركب العضوي ، وهي عملية تعرف باسم النيترة.

$$Ar\underline{H} + O_2N\underline{OH} \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$$

وتتم هذه العملية عادة في وجود حمض الكبريتيك المركز الذي يقلل من تأين حمض النتريك إلى أيون النترات ، ويقلل بذلك من تفاعل الأكسدة بواسطة هذا الأيون. ويساعد حمض الكبريتيك المركز على تأين حمض النتريك إلى أيون النترونيوم الذي يؤدي إلى تفاعل النيترة.

$$HNO_3 \xrightarrow{HOH} H^+ + NO_3^-$$ التأين المعتاد

$$\longrightarrow HO^- + {}^+NO_3$$ التأين في وجود H_2SO_4

أيون النترونيوم

وبعض مركبات النترو التي من هذا النوع مثل مركب النتروبنزين

$$C_6H_6 + O_2NOH \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

نتروبنزين

لها استعمالات خاصة ، فهو يستخدم في صناعة الورنيش وفي إعطاء الرائحة لبعض أنواع الصابون الرخيصة كما يستخدم في صنع مجموعة كبيرة من أصباغ الأنيلين ، كذلك أملاح ثلاثي النترو الناتجة من تفاعل حمض النتريك مع الجليسرين المعروفة باسم النتروجليسرين ، ومركب ثلاثي نترو طولوين الناتج من تفاعل الحمض مع الطولوين والمعروف باسم TNT تستخدم في صنع كثير من المفرقعات .

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \longrightarrow C_3H_2(ONO_2)_3 + 3H_2O$$

جليسرين — نترو جليسرين

$$CH_3.C_6H_5 + 3HNO_3 \longrightarrow CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + 3H_2O$$

ثلاثي نتروطولوين TNT

والسبب في استخدام هذين المركبين في صنع المفرقعات أن كلا منهما به ما يكفي من الأكسجين لأكسدة كُل ما به من كربون وهدروجين إلى غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء ، وبذلك تعطى ، مع ما بهما من نتروجين ، حجمًا كبيرًا هو السبب في حدوث الانفجار .

حمض النتروز HNO_2

حمض النتروز حمض ضعيف يمكن إطلاقه من أملاحه بواسطة الأحماض المعدنية، وحتى ببعض الأحماض الضعيفة مثل حمض الأسيتيك .

$$KNO_2 + HCl \longrightarrow KCl + HNO_2$$

وحمض النتروز قليل الثبات ، فهو سريعًا ما ينحل إلى أنهدريد النتروز (ثلاثي أكسيد النتروجين) ، والماء

$$2\,HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

ولا يبقى أنهدريد النتروز ثابتًا فهو ينحل هو الآخر إلى أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين (ثاني أكسيد النتروجين) ، ولهذا فإن إضافة حمض إلى نتريت البوتاسيوم أو الصوديوم يتسبب في حدوث فوران، وتصاعد غازات بنية اللون هي خليط من أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين ، وبذلك يمكن كتابة المعادلة الكاملة لتفكك حمض النتروز كما يلي :

$$2\,HNO_2 \longrightarrow H_2O + NO + NO_2$$

وعلى الرغم من أن حمض النتروز لم يتـم فصله أبدًا ، إلا أنه يمكن إثبات وجوده عند خلـط محلول كـحولي من نتـريت البوتاسـيوم المـبرد بواسطة ثـلج ثاني أكسـيد الكربون، مع حمض الـهدروكلوريك المثلج بنفس الأسلوب ويـلاحظ في هذه الحالة عدم حـدوث فوران مما يدل على أن حمض الـنتروز الناتج لـم يتفكك عـند درجات الحرارة المنخفضة حتى عند درجات الحرارة القريبة من الصفر .

ويمكن استخـدام المحلول البارد السابق في تفـاعلات الدستزة "Diazotisation" للأميـنات العطرية لتكـوين أملاح ثنائي الآزونيـوم ، وهي تفاعلات لا تـحدث إلا في وجود حمض النتروز ، مما يدل على وجوده في مثل هذه المحاليل الباردة .

$$C_6H_5NH_2 + ONOH \longrightarrow C_6H_5N = NOH + H_2O$$

الانيلين   حمض النتروز   هدروكسيد ثنائي الأزونيوم

وحمض النتروز عامل مؤكسد أقوى من حمض النتريك ، ويرجع ذلك إلى السهولة التي ينحل بها هذا الحمض، وهو يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم ، ونظرًا لأن فوق أكسيـد النتروجين NO_2 له نفس هذا التأثير ، فإنه يصعب أن نقرر هل الحمض نفسه هو الذي يطلق اليود أم فوق أكسيد النتروجين الناتج من تحلله .

وأملاح الـحمض هي الـنتريتـات مثل نتـريت الصـوديوم أو البوتـاسيوم، ويـمكن تحضيرها بالتفاعل المباشر بين القلوي والحمض أو بتسخين نترات الفلزات القلوية مثل نترات البوتاسيوم التي تفقد بعض ما بها من أكسجين وتتحول إلى نتريت البوتاسيوم .

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

ويحدث ذلك أيضًا عند تسخينها مع فلز الرصاص الذي يتحول إلى أكسيد الرصاص

$$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$$

ويتفاعـل نتريت البوتاسيـوم مع خامس كلوريد الفـوسفور مكونًا كلوريـد النتروزيل "Nitrosyl Chloride" .

$$KNO_2 + PCl_5 \longrightarrow NOCl + KCl + POCl_3$$

كلوريد النتروزيل

وينتج هذا المـركب أيضًا بالتفـاعل المباشر بين أكـسيد النتريك وغـاز الكلور عند ٥°س وفي وجود الفحم المنشط .

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

أما تفاعل نتريت الفضة مع غاز الكلور فهو يعطي مركبًا يعرف باسم كلوريد النتروكسيل "Nitroxyl chloride".

$$AgNO_2 + Cl_2 \longrightarrow AgCl + NO_2Cl$$

كلوريد النتروكسيل

وهو يوصف أحيانًا بأنه كلوريد حمض النتريك $NO_2\ OH$ حيث حلت ذرة كلور محل مجموعة الهدروكسيل في جزيء الحمض.

حمض الهيبونتروز $(HNO)_2$

يمكن اختزال النتريتات إلى الهيبونتريتات بتأثير ملغم الصوديوم طبقًا للمعادلة التالية:

$$KNO_2 + 2NaHg_2 + H_2O \longrightarrow KNO + 2NaOH + 4Hg$$

هيبو نتريت البوتاسيوم

ثم يعادل المحلول القلوي بحمض الأسيتيك، وتضاف بعد ذلك نترات الفضة فيترسب راسب أصفر من هيبو نتريت الفضة ورمزه الكيميائي AgNO أو $Ag_2N_2O_2$.

ويحضر حمض الهيبونتروز من هيبونتريت الفضة بترسيب الفضة بواسطة كلوريد الهدروجين على هيئة كلوريد الفضة في وجود الأثير.

ويمكن ترسيب هيبونتريت الأمونيوم $(NH_4)HN_2O_2$ بإمرار النشادر على صورة غاز جاف في محلول الحمض في الأثير.

ويفصل حمض الهيبونتروز من محلوله في الأثير على صورة بلورات مسطحة، ولكنها تنفجر فورًا عند تجفيفها. وينحل الحمض في محلوله المائي إلى أكسيد النتروز.

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

كما أنه يتأكسد بسهولة إلى حمض النتريك بواسطة البروم أو ببرمنجنات البوتاسيوم.

ويبدو تركيب حمض الهيبونتروز بوضوح من تحضيره من كبريتات الهدروكسيلامين ونتريت البوتاسيوم في وجود كربونات الكالسيوم، ويشبه التفاعل في هذه الحالة تفاعل

حمض النتـروز مع الأنيلين، حيث يفقـد جزيء من الماء من أكسجـين الحمض ومن ذرتي الهدروجين في الهدروكسيلامين، وذلك طبقًا للمعادلة التالية:

$$HO.N\boxed{H_2 + O}NOH \longrightarrow HO.\ N = NOH + H_2\ O$$

ويتضح من ذلك أن حمض الهيبـونتروز يحتـوي على مجموعـة ثنائـي الآزو -N=N- وقد ثـبت ذلك من تعـيين الكـثافة الـبخاريـة لمـشتق ثـنائـي الإثيـل $(C_2H_5)_2N_2O_2$ ولذلك يفضـل كتابة الصيغـة الكيميائيـة لـحمض الهيبوتتـروز كما يلي: $H_2\ N_2\ O_2$.

الفوسفور Phosphorus (P)

يوجد الفوسفور في قشرة الأرض على صــورة أملاح الفوسفات في الصخور النارية بنسبة لا تزيد على ١٣ ,٠ ٪ وأهم خامات الفوسفور هي الأباتايتApatite أو فلورو فوسفات الكالسيوم $3Ca_3 (PO_4)_2 Ca F_2$ وتوجد أيضًا بعض مركبات الفوسفات، مثل فوسفات الحديديك $Fe PO_4$، وفوسفات الألومنيوم $AlPO_4$، على هيئة رواسب في قشرة الأرض، وكذلك على صورة متبلورة مثل التوركواز$AlPO_4.Al(OH)_3 . H_2O$ Turquoise كما توجد بعض فوسفات العناصر الأرضية النادرة مثل المونازايت Mo-nazite الذي يتكون من فوسفات السيريوم واللانثانوم $CePO_4$. $la Po_4$.

ويوجد الفوسفور أيضًا متحدًا ببعض المركبات العضوية في أجسام كثير من النباتات والحيوانات ، وكذلك في عظام الحيوانات التي تعطي عند تكليسها رمادًا يتكون أساسًا من فوسفات الكالسيوم .

تحضير الفوسفور

كان « بــراند » "Brand" أول من حضر الفوسفور عــام ١٦٧٤ بتقطير البول ، ثم حضــره بعد ذلــك « شيل » عــام ١٧٧٥ بتقطيــر حمض الـفوسفــوريك مع الفــحم ، واستخدمت هذه الطريقة بعد ذلك لتحضير الفوسفور على نطاق كبير .

ويحضر حمض الفوسفوريك من فوسفات الكالــسيوم بتأثير كمية معادلة من حمض الكبريتيك المركز .

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3\,CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

فوسفات الكالسيوم   حمض الفوسفوريك

وبعد فصل كبريتات الكالسيوم يركــز المحلول إلى سائل شرابي القوام ثم يخلط بعد ذلك بفحم الكوك، ويحرق عــند درجة حرارة عالية حتى يتحول حــمض الفوسفوريك إلى حمض ميتا فوسفوريك بفقد جزيء من الماء

$$H_3\,PO_4 \longrightarrow HPO_3 + H_2O$$

ويختزل حمض الميتافوسفوريك بواسطة الفحم إلى الفوسفور

$$4\,HPO_3 + 12\,C \longrightarrow P_4 + 2H_2 + 12\,CO_2$$

وقد كانت هذه الـعملية تجري في أفــران من الطوب الحراري ، ويجمع الفــوسفور الناتج منها تحت المــاء . وقد استبدلت هذه الطريقة فيما بعــد بالفرن الكهربائي، وتم

الاستغناء بذلك عن الخطوة الخاصة بتحضيـر حمض الفوسفوريك من خامة الفوسفات بواسطة حمض الكبريتيك . وتعامل صخور الفوسفات في هذه الطريقة بالفحم والرمل ويسخـن الخليط بواسطـة الفرن الكهـربائي إلى درجة حـرارة عالية فـتتكون سـليكات الكالسيوم وتختزل الفوسفات إلى الفوسفور .

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \longrightarrow 6CaSiO_4 + P_4 + 10CO$$

وبعد التخلص من سليكات الكالسيوم يصهر الفوسفور الناتج تحت الماء بفصله عن الرمل وبقـايا السليـكات، ثم يصب علـى هيئة قـضبان ويـعبأ تحـت الماء في أوعـية خاصـة.

الخواص الفيزيائية للفوسفور :

الفوسفور لا فلز عدده الـذري ١٥ ووزنه الذري ٣٠,٩٧ وهو يوجد في ثلاث صور تآصلية هي الفوسفور الأبيض، والفوسفور الأحمر ، والفوسفور الفلزي.

الفوسفور الأبيض :

هو الصورة المعتادة لـلفوسفور، ويوجد على هيئة مادة جامـدة صفراء باهتة اللون، وهي لينة إلى حدما عند تدفئتها ، ولكنها تصبح هشة عند تبريدها . وينصهر الفوسفور الأبيض ، الذي يطلق عليه هذا الاسم لأن لونه أصفـر باهت بالمقارنة بالصور الأخرى للفوسفـور ، عند ٤٤ ° س ويغلي عند ٢٨٧ ° س ، وقد تبـين بقياس الكثافـة البخارية للفوسـفور أن جزيئاته تـتكون من أربع ذرات P_4 في درجـات الحرارة التي تـقل عن ١٠٠٠ ° س ، ولكن جزيئات تصـبح ثنائية الذرة P_2 في درجات الحـرارة التي تصل إلى ١٥٠٠ ° س . والفوسفـور الأبيض له رائحة مميـزة ، وهو لا يذوب في الماء ولا يتفاعل معه، ولذلك يحفظ الفوسفـور عادة تحت الماء . ويذوب الفوسفور في البنزين ولكنه يذوب بسهولة أكبر في ثاني كبـريتيد الكربون الذي يذيب نحو ٩ مرات قدر وزنه من الفـوسفور عند ١٠ ° س . وعنـد تبريد المـحلول المركـز من الفوسفـور في ثاني كبريـتيد الكربون تـنفصل منه بلـورات منشورية لامعـة ، ويمكن الحصـول على هذه البلورات أيضًا بتسامي الفوسفور الأبيض عند تسخينه في إناء خال من الأكسجين .

والفوسفور الأبيض شـديد السمية وتكفي جرعة صغـيرة منه لا تزيد على ٠,١ من الجرام لإحداث الوفاة . كذلك يتسبب بخار الفوسفور في حدوث ضرر مماثل؛ ولهذا منع استخدام الفوسفور الأبيض في صنع الثقاب

وكلمة الفوسفور كلمة مشتقة مـن اللغة الإغريقية، وهي تعني حامل الضوء، وذلك لأن الفوسفور الأبيض يتوهج في الظلام بضوء ضعـيف نتيجة لأكسدة أبخرته في الهواء

مكونة حمض الفوسفوروز وحمض الفوسفوريك. وعندما يترك الفوسفور الأبيض معرضًا للهواء مدة ما فإنه يشتعل فجأة؛ ولذلك يحفظ دائمًا تحت الماء بعيدًا عن الهواء.

الفوسفور الأحمر :

يتكون الفوسفور الأحمر عند تسخين الفوسفور الأبيض إلى ٢٤٠° س لمدة عدة ساعات في أنبوبة شبه مغلقة لحمايته من الهواء . ويسحق الفوسفور الأحمر الناتج تحت سطح الماء المضاف إليه قليل من هدروكسيد الصوديوم لتخليصه من بقايا الفوسفور الأبيض الذي لا يتفاعل معه الفوسفور الأحمر .

والفوسفور الأحمر لا رائحة له، وهو غير سام؛ ولذلك يعد الفوسفور الأحمر هو الصورة المعتادة للفوسفور المستخدم في التفاعلات الكيميائية وفي غيرها من الصناعات، وهو يختلف عن الفوسفور الأبيض في أنه لا يذوب في ثاني كبريتيد الكربون، كما أنه أقل منه نشاطًا إلى حد كبير .

الفوسفور الفلزي :

يتكون الفوسفور الفلزي عند تسخين الفوسفور الأبيض تحت الضغط في جو من غاز النتروجين ، وهو يتحول في هذه الحالة إلى مادة بنفسجية أو سوداء اللون تصل كثافتها إلى ٢,٧ جم/سم٣.

وعند تسخين الفوسفور الأحمر أو الفوسفور البنفسجي إلى ٦١٠° س تحت الضغط ينصهر كل منهما ويتحول إلى الفوسفور الأبيض ، ولذلك يعتقد أن هذه الصور المختلفة ما هي إلا بلمرات من الفوسفور الأبيض ، وهي سريعًا ما تنحل عند تقطيرها متحولة إلى الفوسفور الأبيض المعتاد .

$$2\,P_4 \rightleftharpoons P_8$$

الفوسفور الأبيض   الفوسفور البنفسجي

الخواص الكيميائية للفوسفور :

تتشابه الخواص الكيميائية للفوسفور مع خواص كل من النتروجين والزرنيخ كما تتشابه بعض خواصه أيضًا مع الكبريت .

التشابه مع الكبريت :

يعد الفوسفور والكبريت اللافلزين الوحيدين القابلين للاشتعال في جو من الأكسجين وكذلك في جو من غاز الكلور ، وهما يختلفان عن الكربون في أن الكربون يشتعل في جو من الأكسجين فقط،ولكنه لا يتفاعل مباشرة مع الكلور .

أ ـ التفاعل مع الأكسجين : يعطي كل من الفوسفور والكبريت مع الأكسجين نوعين من الأكاسيد هما:

ثالث أكسيد الفوسفور P_2O_3 وثاني أكسيد الكبريت SO_2

وخامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 وثالث أكسيد الكبريت SO_3

وهما يكونان نوعين رئيسيين من الأحماض هما :

حمض الفوسفوروز H_3PO_3 وحمض الكبريتوز H_2SO_3

وحمض الفوسفوريك H_3pO_4 وحمض الكبريتيك H_2SO_4

ب ـ التفاعل مع الهالوجينات : يتشابه الفوسفور مع الكبريت في تفاعله مع الهالوجينات مثل الكلور ، فهو يكون مركبين هما :

ثالث كلوريد الفوسفور PCl_3، وخامس كلوريد الفوسفور PCl_5 بالمقارنة بالكبريت الذي يكون ثاني كلوريد الكبريت SCl_2، ورابع كلوريد الكبريت SCl_4.

جـ ـ التفاعل مع الفلزات : يتحد كل من الفوسفور والكبريت اتحاد مباشرًا بالفلزات وتتكون في حالة الكبريت كبريتيدات مثل كبريتيد النحاس ، على حين تتكون في حالة الفوسفور مركبات تعرف باسم الفوسفيدات "Phosphides" مثل فوسفيد النحاس Cu_3P الذي يستعمل مع النحاس في تكوين أشابة البروتز الفوسفوري . وتختلف الفوسفيدات عن الكبريتيدات في أن بعض الفوسفيدات تنحل في وجود الماء ، ومن أمثلتها فوسفيد الكالسيوم Ca_3P_2 الذي يتفاعل مع الماء مكونًا غاز الفوسفين .

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3\,Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

التشابه مع النتروجين والزرنيخ :

يتشابه الفوسفور مع كل من النتروجين والزرنيخ في تكافؤه الثلاثي والخماسي رغم اختلافه عن كل منهما في خواصه الفيزيائية ، ومثال ذلك :

أ ـ التفاعل مع الهدروجين : يتحد الفوسفور مع الهدروجين مكونًا الفوسفين PH_3 وهو يشبه النشادر في صيغته الكيميائية NH_3، كما أن له بعض الخواص القاعدية مثل النشادر فهو يكون أملاحًا مثل يوديد الفوسفرنيوم PH_4I، وهو يشبه أيضًا الأرسين AsH_3.

ب ـ التفاعل مع الأكسجين : يشبه الفوسفور كلا من النتروجين والزرنيخ في تفاعله مع الأكسجين لتكوين الأكاسيد التالية :

الزرنيخ	النتروجين	الفوسفور
As_2O_3	N_2O_3	P_2O_3
As_2O_5	N_2O_5	P_2O_5

جـ ـ التفاعل مع الـهالوجينات : يشبه الفوسفور النتروجين في تكوينه لثالث كلوريد النتروجين، كما أنه يشبه الزرنيخ في تكوينه لثالث وخامس كلوريد الفوسفور كما يلي:

الزرنيخ	النتروجين	الفوسفور
NCl_3	$AsCl_3$	PCl_3
———	AsF_5	PCl_5

وتتشابه أمـلاح الفوسفات والأرسينـات في صيغها الكيـميائية، وكذلك فـي شكلها البلوري ومثال ذلك :

أحادي فوسفات الصوديوم $NaH_2PO_4 . H_2O$

وأحادي أرسينات الصوديوم $NaH_2AsO_4 . H_2O$

الفوسفين PH_3:

اكتشف الفوسفيـن بواسطة « جنجمبر » "Gengembre" عام ١٧٨٣ عندمـا كان يحاول تـحضير « كـبد الفوسـفور » "Liver of phosphorus" بفـعل هدروكـسيـد البوتاسـيوم في الفوسفـور ، وهو تفاعل يشبه تـفاعل الكبريت مع الـقلويات ، ولكن الفوسفين الناتج ليـست له صفات حمضية مثل كبريتيد الـهدروجين؛ ولذلك لا يتفاعل مع القلوي ويتـصاعد على هيئـة غاز بدلاً من تكوين فوسـفيد البوتاسيـوم، على حين يتأكسد جزء من الفوسفور إلى الهيبوفوسفيت .

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$$

هيبوفوسفيت البوتاسيوم

ويمكن تحضير الفـوسفين أيضًا بتسخين محلول حمض الفـوسفوروز حيث يختزل جزء من الحمض إلى الفوسفين ويتأكسد جزء آخر إلى حمض الفوسفوريك

$$4H_3PO_3 \longrightarrow PH_3 + 3H_3PO_4$$

والفوسفين غاز لا لون له يتحول إلى سائل عند ـ ٨٦ °س، ويتجمد عند ـ١٣٣ °س، وهو سريع الاشتعال ويتحول إلى ماء وخامس أكسيد الفوسفور .

$$2PH_3 + 4O_2 \longrightarrow 3H_2O + P_2O_5$$

والفوسفين لا يذوب في الماء مثل النشادر ولا يمتص بواسطة القلويات، ولكنه يتفاعل مع الأحماض الهالوجينية مكونًا أملاحًا مثل أملاح الأمونيوم ومن أمثلتها كلوريد الفوسفونيوم وبروميد الفوسفونيوم ويوديد الفوسفونيوم.

$$PH_3 + HCl \longrightarrow PH_4Cl$$

ولا يتكون الفوسفين بالاتحاد المباشر بين الفوسفور والهدروجين، ولكنه يتفكك إليهما عند إمرار شرارة كهربائية في الغاز.

$$4PH_3 \longrightarrow P_4 + 6H_2$$

وهناك هدريد آخرللفوسفور، وصيغته الكيميائية P_2H_4،وهي تشبه صيغة الهدرازين في حالة النتروجين N_2H_4، وهو سائل يغلي عند ٥٧° س تحت ضغط ٧٥٣ مم زئبق، وهناك أيضًا هدريد ثالث صيغته الكيميائية $(P_2H)_n$، وهو مادة جامدة صفراء اللون قد تتحد بالنشادر مكونة مركبًا أسود اللون، ويمكن اعتبارهذا الهدريد مقابلاً لحمض الهدرازويك N_3H في حالة النتروجين.

أكاسيد الفوسفور

أهم أكاسيد الفوسفور هي:

ثالث أكسيد الفوسفور $(P_4O_6)P_2O_3$ أكسيد الفوسفوروز.

وثاني أكسيد الفوسفور $(PO_2)_n$.

وخامس أكسيد الفوسفور $(P_4O_{10})P_2O_5$ أكسيد الفوسفوريك.

ثالث أكسيد الفوسفور P_2O_3:

يمكن تحضير ثالث أكسيد الفوسفور بكميات مناسبة بحرق الفوسفور في حيز محدود من الهواء، أو في تيار بطيء من الهواء، وهو يوجد على صورة مادة بلورية لا لون لها تنصهر عند ٢٣,٨°س متحولة إلى سائل يغلي عند ١٧٣°س في جو من غاز النتروچين حتى لا يتحول إلى خامس أكسيد الفوسفور. وعند تعيين كثافته البخارية وجد أن صيغته الجزيئية هي P_4O_6، وهو يشبه في ذلك فوق أكسيد النتروجين N_2O_4.

ويعد ثالث أكسيد الفوسفور أنهدريدًا لحمض الفوسفوروز، فهو يذوب في الماء البارد مكونًا حمض الفوسفوروز H_2PO_3.

$$P_4O_6 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3$$

ويختلف التفاعل عند استخدام الماء الساخن، وهو يكون في هذه الحالة ناتجين هما الفوسفين الذي يشتعل في الهواء، وحمض الفوسفوريك..

$$P_4O_6 + 6H_2O \xrightarrow{hot} PH_3 + 3H_3PO_4$$

وينحل ثالث أكسيد الفوسفور عند تسخينه إلى درجة حرارة أعلى من ٣٠٠ْس كما أنه ينحل ببطء بواسطة الضوء. وهو يتوهج في وجود الأكسجين ويشتعل فيه عند ٤٠ْس متحولاً إلى خامس أكسيد الفوسفور..

$$P_4O_6 + 2O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

ولكنه عندما يكون نقيًا لا يتحد بالأكسجين في درجات حرارة أقل من ٢٠٠ْس.

ويتحد ثالث أكسيد الفوسفور مع غاز كلوريد الهدروجين مكونًا خليطًا من ثلاثي كلوريد الفوسفور وحمض الفوسفوروز..

$$P_4O_6 + 6HCl \longrightarrow 2PCl_3 + 2H_3PO_3$$

كذلك يتفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور مكونًا خليطًا من ثلاثي كلوريد الفوسفور، وأوكسي كلوريد الفوسفور..

$$P_4O_6 + 6PCl_5 \longrightarrow 4PCl_3 + 6POCl_3$$

ويتفاعل أيضًا ثالث أكسيد الفوسفور مع الكحول بعنف حتى أن الخليط قد يشتعل في درجات الحرارة العادية، وعند التحكم في معدل التفاعل يتكون ثنائي إثيل الفوسفيت "diethyl phosphite".

$$P_4O_6 + 8C_2H_5OH \longrightarrow 4(C_2H_5)_2HPO_3 + 2H_2O$$

ثنائي إثيل الفوسفيت

ثاني أكسيد الفوسفور $(PO_2)_n$:

يتكون ثاني أكسيد الفوسفور عند تسخين ثالث أكسيد الفوسفور في أنبوبة مغلقة إلى ٤٤٠ْ س، ويتفكك ثلاثي الأكسيد في هذه الحالة إلى الفوسفور وثاني أكسيد الفوسفور.

$$P_4O_6 \longrightarrow 3PO_2 + P$$

ويتسامى ثاني أكسيد الفوسفور إلى بلورات لا لـون لها عند تسخينه في أنبوبة مغلقة إلى ١٨٠ْس، وهو يذوب في الماء مكونًا محلولاً حمـضيا يحتوي على كل من حمض الفوسفوروز وحمض الفوسفوريك.

خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5:

يعرف أيضًا باسم أنهدريد الفوسفوريـك، وهو يتكون عند حرق الفوسفور في الهواء أو في جو من الأكسجين. والتفاعل بين الفوسفور والأكسجين تفاعل طارد للحرارة.

$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} + 740.000 \text{ Calories}$$

وخامس أكسيد الفوسـفور مسحوق أبيض يمكن تنقيته بتـقطيره فوق البلاتين، وفي تيار من غاز الأكسـجين، وهو يذوب في الماء مع انطلاق قدر كبـير من الحرارة مكونًا حمض ميتـافوسفوريك HPO_3 أولاً، ثم حمض الفوسفـوريك، ويمكن تصورحدوث التفاعل على خطوتين كما يلي:

$$P_4O_{10} + 2H_2O \longrightarrow 4HPO_3$$

$$HPO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$$

وخامس أكسيد الفوسفور سريع التمـيع في الهواء، ولهذا فهو يعد من أفضل المواد الماصة للماء، ويستخدم في تجفيـف كثير من المواد أو في نزع عناصر الماء من بعض المركبات.

الأحماض الأكسجينية للفوسفور

يكون الفوسفور عدة أحماض أكسجينية أهمها:

حمض الهيبوفوسفوروز	H_3PO_2	Hypophosphorous Acid
حمض الفوسفوروز	H_3PO_3	Phosphorous Acid
حمض أورثوفوسفوريك	H_3PO_4	Orthophosphoric Acid
حمض ميتافوسفوريك	HPO_3	Metaphosphoric Acid
حمض بايروفوسفوريك	$H_4P_2O_7$	Pyrophosphoric Acid
حمض فوق ثنائي الفوسفوريك	$H_4P_2O_8$	Perdiphosphoric Acid
حمض فوق أحادي الفوسفوريك	H_3PO_5	Permonophosphoric Acid

حمض الهيبوفوسفوروز H_3PO_2:

تعرف أملاح هذا الحمض باسم «الهيبوفوسفيتات» "Hypophosphites"، ويمكن تحضيرها بتفاعل الفوسفور مع بعض القلويات مثل هدروكسيد البوتاسيوم أو هدروكسيد الباريوم.

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

هيبو فوسفيت الباريوم

ويمكن إطلاق الحمض من هيبوفوسفيت الباريوم بواسطة حمض الكبريتيك، وبعد فصل كبريتات الباريوم بالترشيح؛ يركز السائل الشرابي الناتج تحت الضغط المخفف، وهو يعطي عند تبريده بلورات من حمض الهيبوفوسفوروز تنصهر عند ٢٦,٥°س.

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

وينحل حمض الهيبوفوسوفوروز عند تسخينه إلى الفوسفين، وحمض الفوسفوريك.

$$4H_3PO_2 \longrightarrow 2PH_3 + 2H_3PO_4$$

كما أنه يتأكسد بسهولة بواسطة بعض المواد المؤكسدة متحولاً إلى حمض الفوسفوريك، ولهذا فهو يعد عامل اختزال، ومثال ذلك أنه يختزل كلوريد الزئبقيك إلى كلوريد الزئبقوز، كما تستخدم أملاحه في ترسيب الفضة والذهب من محاليلها.

حمض الفوسفوروز H_3PO_3:

يحضر حمض الفوسفوروز بترك الفوسفور المندى بالماء ليتوهج في الهواء، ويحضر بطريقة أفضل بتفاعل ثالث كلوريد الفوسفور مع الماء.

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

ويشبه حمض الفوسفوروز حمض الهيبوفوسفوروز في تأثره بالحرارة فهو ينحل عند تسخينه بشدة إلى الفوسفين، وحمض الفوسفوريك.

$$4H_3PO_3 \longrightarrow PH_3 + 3H_3PO_4$$

وهو أيضًا عامل مختزل قوي، فهويختزل كلوريد الزئبقيك إلى كلوريد الزئبقوز.

$$H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + Hg_2Cl_2 + 2HCl$$

ولهذا السبب فهو سريعًا ما يتأكسد إلى حمض الفوسفوريك إذا ترك معرضًا لأكسجين الهواء.

وحمض الفوسفوروز حمض ثلاثي القاعدية، وتعرف أملاحه باسم الفوسفيتات "phosphites"، ويمكن أن يحل الفلز محل كل ذرات هدروجين الحمض مكونًا M_3PO_3، ولكن أغلب الفوسفيتات تتكون بإحلال الفلز محل ذرتين فقط من ذرات الهدروجين M_2HPO_3.

أحماض الفوسفوريك:

هناك ثلاثة أنواع من أحماض الفوسفوريك هي حمض أورثوفوسفوريك، وحمض ميتافوسفوريك، وحمض بايرو فوسفوريك.

أ - حمض أورثوفوسفوريك H_3PO_4:

يعرف عادة باسم حمض الفوسفوريك، وهو يحضر بتأثير حمض الكبريتيك المركز على فوسفات الكالسيوم.

$$3H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

كما يمكن تحضيره بأكسدة الفوسفور الأحمر بحمض النتريك.

ويمكن الحصول على حمض الفوسفوريك على هيئة بلورات شفافة تنصهر عند ٤٢°س، وذلك بتبخير محلول الحمض المركز تحت الضغط المخلخل فوق حمض الكبريتيك.

ويطلق اسم أورثو على الأحماض التي يكون ما بها من ذرات الهدروجين والأكسجين على هيئة مجموعات هدروكسيل $O=P(OH)_3$، وحمض أورثوفوسفوريك حمض ثلاثي القاعدة، وهو يكوّن ثلاثة أنواع من أملاح الفوسفات، ومثال ذلك:

- فوسفات ثلاثي الصوديوم Trisodium phosphate
(قلوية) $(Na_3PO_4.2H_2O)$
- وفوسفات ثنائي الصوديوم Disodium hydrogen phasphate
(متعادلة) $Na_2HPO_4.12H_2O$
- وفوسفات أحادي الصوديوم Monosodium hydrogen phosphate
(حمضية) $NaH_2PO_4.H_2O$

وفوسفات ثلاثى الصوديوم قلوية التأثير، وهي تنحل في وجود الأحماض حتى في وجود حمض الكربونيك مكونة فوسفات ثنائي الصوديوم.

$$Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Na_2HPO_4 + NaHCO_3$$

أما فوسفات ثنائي الصوديوم فهي متعادلة التأثير بالنسبة للفينولفثالين، ولكنها حمضية التأثير بالنسبة للمثيل البرتقالي، وهي تتفاعل مع نترات الفضة مكونة محلولاً حمضيا نتيجة لترسيب فوسفات ثلاثي الفضة وتكون حمض النتريك.

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

أما فوسفات أحادي الصوديوم NaH_2PO_4 فهي جمضية التأثير بالنسبة لعباد الشمس.

ب ـ حمض بايروفوسفوريك $H_4P_2O_7$:

يحضر حمض بايروفوسفوريك بتسخين حمض أورثوفوسفوريك إلى ٢١٥°س؛ حيث يفقد جزيئين من الحمض فيما بينهما جزيئًا واحدًا من الماء.

$$2H_3\,PO_4 \xrightarrow{\Delta} H_4P_2O_7 + H_2O$$

ويمكن تصور صيغة الحمض التركيبية كما يلي:

$$O=\underset{OH}{\overset{OH}{P}}-O\boxed{H+H}O-\underset{OH}{\overset{OH}{P}}=O \longrightarrow O=\underset{OH}{\overset{OH}{P}}-O-\underset{OH}{\overset{OH}{P}}=O+H_2O$$

حمض بايروفوسفوريك

وحمض بايروفوسفوريك مادة جامدة لا لون لها، تنصهر عند ٦١°س، وهو يعطي سلسلة من أملاح البايروفوسفات، وتحضر أملاحه بتسخين أملاح الفوسفات أحادية الهدروجين، مثل فوسفات ثنائي الصوديوم التي تفقد جزيئًا واحدًا من الماء مكونة بايروفوسفات الصوديوم.

$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

جـ ـ حمض ميتافوسفوريك HPO_3:

يحضر حمض ميتا فوسفوريك بتسخين حمض أورثوفوسفوريك عند درجة حرارة عالية، وينتج حمض ميتافوسفوريك في هذه الحالة على هيئة كتلة زجاجية، ونظرًا لتطايره عند تسخينه لدرجة الاحمرار فيعد ظهور أبخرة بيضاء دليلاً على تكون حمض الميتافوسفوريك.

ويعد حمض الميتافوسفورويك أول نواتج تفاعل خامس أكسيد الفوسفور مع الماء.

$$P_4O_{10} + 2H_2O \longrightarrow 4HPO_3$$

ويتحول حمض الميتافوسفوريك إلى حمض الأورثوفوسفوريك عند معاملته بالماء، ويتم هذا التحول بسرعة مع الماء المغلي.

$$HPO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$$

ويختلف حمض ميتافوسفوريك عن كل من حمض أورثوفوسفوريك وحمض بايروفوسفوريك في أنه يكوِّن رواسب بيضاء مع محاليل كلوريد الكالسيوم وكلوريد الباريوم.

وتحضر أملاح الميتافوسفات إما بالاتحاد المباشر بين الحمض وأحد القلويات، أو بتسخين الفوسفات ثنائية الهدروجين مثل فوسفات أحادي الصوديوم.

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow NaPO_3 + H_2O$$

فوسفات أحادي الصوديوم　　　ميتافوسفات الصوديوم

وتظهر الميتافوسفات الناتجة في هذا التفاعل على هيئة كتلة زجاجية يمكن أن تنصهر معها أكاسيد الفلزات مكونة ألوانًا مميزة؛ ولهذا فهي تستخدم في الاختبارات الجافة مثلها في ذلك مثل خرزة البوراكس.

أحماض فوق الفوسفوريك $H_4P_2O_8$, H_3PO_5:

تشبه أحماض فوق الفوسفوريك أحماض فوق الكبريتيك، وهي تكون بالتحليل الكهربائي لمحاليل فوسفات ثنائي البوتاسيوم K_2HPO_4 التي تحتوي على قليل من ثاني كرومات البوتاسيوم لتمنع اختزال المركبات المتكونة عند الكاثود، ويتكون في هذا التفاعل:

أ ـ أملاح حمض فوق أحادي الفوسفوريك H_3PO_5، التي تطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريتيك، وهي تشبه في ذلك حمض كارو (حمض فوق أحادي الكبريتيك H_2SO_5).

ب ـ أملاح حمض فوق ثنائي الفوسفوريك $H_4P_2O_8$، وهي أيضًا تطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم، وأملاح هذا الحمض ثابتة إلى حد كبير، ويشبه هذا الحمض حمض فوق ثنائي الكبريتيك $H_2S_2O_8$.

مركبات الفوسفور مع الهالوجينات

يكوِّن الفوسفور نوعين من المركبات مع الهالوجينات يكون فيها الفوسفور ثلاثي التكافؤ وخماسي التكافؤ.

مركبات الفوسفور مع الفلور:

يحضر ثالث فلوريد الفوسفور بتفاعل ثالث فلوريد الزرنيخ مع ثالث كلوريد الفوسفور.

$$AsF_3 + PCl_3 \longrightarrow AsCl_3 + PF_3$$

وثالث فلوريد الفوسفور غاز لا لون له، يتحول إلى سائل بالتبريد عند -١٦٠°س، ويغلي عند -٩٥°س، وهو لا يدخن في الهواء؛ فهو أكثر ثباتًا من بقية هاليدات الفوسفور، ولا يتأثر كثيرًا بالماء.

ويحضر خامس فلوريد الفوسفور بنفس الأسلوب، وذلك بتفاعل ثالث فلوريد الزرنيخ مع خامس كلوريد الفوسفور.

$$5AsF_3 + 3PCl_5 \longrightarrow 5AsCl_3 + 3PF_5$$

وخامس فلوريد الفوسفور غاز لا لون له، يتحول إلى سائل بالتبريد، يغلي عند -٧٥°س، وهو أيضًا على قدر كبير من الثبات.

مركبات الفوسفور مع الكلور:

يتكون ثالث كلوريد الفوسفور بالاتحاد المباشر بين غاز الكلور والفوسفور الأبيض أو الأحمر، كما يتكون في هذا التفاعل قدر من خامس كلوريد الفوسفور، ولذلك يسخن ناتج التفاعل مع قليل من الفوسفور الأحمر للتخلص من خامس كلوريد الفوسفور.

$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

وثالث كلوريد الفوسفور سائل لا لون له يغلي عند ٧٦°س، ويتحول إلى مادة جامدة عند -١١٢°س، ويتصف برائحته النفاذة، وهو يدخن في الهواء ويتحلل بالماء إلى حمض الفوسفوروز وحمض الهدروكلوريك.

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow 3HCl + H_3PO_3$$

ولذلك فهو يستخدم لتحضير حمض الفوسفوروز.

ويحضر خامس كلوريد الفوسفور بإمرار غاز الكلور على ثالث كلوريد الفوسفور.

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5 + 30.000 \text{ Colories}$$

ويحضر كذلك بإذابة الفوسفور في ثاني كبريتيد الكربون، ثم يمرر غازل الكلور في هذا المحلول بعد تبريده جيدًا، وينفصل خامس كلوريد الفوسفور على هيئة بلورات صفراء باهتة اللون تنصهر عند ١٤٨° س في أنبوبة مغلقة.

ويدخن خامس كلوريد الفوسفور في الهواء، وهو يتحلل بالماء مكونًا أولاً أوكسي كلوريد الفوسفور، الذي ينحل بعد ذلك إلى حمض الفوسفوريك وحمض الهدروكلوريك.

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

وأوكسي كلوريد الفوسفور سائل لا لون له، يدخن في الهواء، ويغلي عند ١٠٨°س ويتحول إلى مادة جامدة عند +١° س، ويعتبر تفاعل خامس كلوريد الفوسفور مع الماء من أهم طرق تحضيره، وهو ينحل في وجود الماء طبقًا للمعادلة التالية:

$$2POCl_3 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 6HCl$$

ويستخدم كل من ثالث كلوريد الفوسفور وخامس كلوريد الفوسفور في الكيمياء العضوية لاستبدال مجموعة الهدروكسيل بذرة كلور كما يلي:

$$PCl_3 + 3RCOOH \longrightarrow RCOCl \quad + \quad H_3PO_3$$

كلوريد حمض　　　حمض فوسفوروز

$$PCl_5 + RCOOH \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

مركبات الفوسفور مع البروم واليود:

يحضر ثالث بروميد الفوسفور PBr_3 بإضافة البروم إلى الفوسفور في وجود البنزين أو ثاني كبريتيد الكربون، وهو سائل لا لون له يغلي عند ١٧٢°س، ويتحول إلى مادة جامدة عند -٤١°س، ويتفاعل مع زيادة من البروم مكونًا خامس بروميد الفوسفور PBr_5، الذي ينفصل على هيئة بلورات صفراء تنصهر عند ١٠٦°س، وتتحول إلى بلورات حمراء عند تعرضها للضوء، ويعتقد أنها تتكون من سابع بروميد الفوسفور PBr_7، وهي تشبه المادة التي تتكون عند إضافة البروم إلى خامس بروميد الفوسفور في أنبوبة مغلقة.

ويحضر ثالث يوديد الفوسفور PI_3 بتفاعل اليود مع الفوسفور في وجود ثاني كبريتيد الكربون، وينفصل من المحلول على هيئة بلورات حمراء تنصهر عند ٦١°س.

مركبات الفوسفور مع الكبريت والنتروجين

يتحد الفوسفور مع الكبريت عند صهرهما معًا لتكوين عدة كبريتيدات للفوسفور أهمها خامس كبريتيد الفوسفور P_2S_5 الذي يتبلور من ثاني كبريتيد الكربون على هيئة بلورات صفراء تنصهر عند ٢٩٠°س، وتغلي عند ٥١٥°س.

ويتكون في هذا التفاعل أيضًا ثالث كبريتيد الفوسفور P_2S_3 الذي يوجد على هيئة بلورات معينة الشكل تنصهر عند ٢٩٦°س، وتغلي عند ٤٠٨°س.

ويستخدم خامس كبريتيد الفوسفور في الكيمياء العضوية لاستبدال الأكسجين بالكبريت.

$$\rangle CO \xrightarrow{P_2S_5} \rangle CS$$

ويتكون نتريد الفوسفور PN عند إمرار شرارة كهربائية في إناء مملوء بغاز النتروجين ومغطى سطحه الداخلي بطبقة من الفوسفور.

الزرنيخ Arsenic (As)

الزرنيخ عنصر من أشباه الفلزات ، اكتشف عام ١٢٥٠ بواسطة «ألبرتوس ما جنس» "Albertus Magnus" ، وهو يوجد على هيئة كبريتيدات مثل AsS ، As_2S_3 وكذلك في بعض كبريتيدات الفلزات الأخرى حيث تحل ذرة زرنيخ محل إحدى ذرات الكبريت كما في « المسبكل» "Mispickel" Fe S As كما قد يوجد في بعض الزرنخيدات Arsenides مثل ارسنيد (زرنيخيد) الكوبلت $CoAs_2$، وأيضًا على هيئة شوائب في كل من الأنتيمون والبزموت .

تحضير الزرنيخ :

يحضر الزرنيخ باختزال أكسيد الزرنيخوز بواسطة الكربون.

$$2\,As_2\,O_3 + 3C \longrightarrow As_4 + 3CO_2$$

كما يمكن الحصول عليه بتقطير بعض الكبريتيدات المحتوية على الزرنيخ مثل «المسبكل».

$$Fe\,SAs \longrightarrow Fe\,S + As$$

الخواص الفيزيائية للزرنيخ :

الزرنيخ عنصر متبلور كثافته ٥,٧ جم/سم³ وله بريق فلزي متوسط ، وهو ينصهر عند ٨١٤س (في أنبوبة مغلقة) ولكنه يتسامي عادة دون أن ينصهر . والزرنيخ عدده الذري ٣٣ ، ووزنه الذري ٧٤,٩٢١٦ ، وله صورة تآصلية لا فلزية تنتج بالتبريد السريع لأبخرته وتظهر على هيئة مسحوق أصفر سهل الذوبان في ثاني كبريتيد الكربون، ولكن سريعًا ما تتحول هذه الصورة اللافلزية إلى صورة فلزية عند تسخينها أو عند تعريضها للضوء . وهناك أيضًا صورة بنية اللون ، وأخرى رمادية اللون للزرنيخ .

الخواص الكيميائية للزرنيخ :

الزرنيخ ثلاثي التكافؤ في أغلب مركباته ، مثل $As\,Cl_3$ ، $As_2\,O_3$، ولكنه يكون خماسي التكافؤ في بعض هذه المركبات مثل $As_2\,O_5$.

١ ـ التفاعل مع الأكسجين :

لا يتأكسد الزرنيخ بسهولة في الهواء عند درجات الحرارة العادية ، ولكنه يشتعل عند تسخينه في الهواء مكونًا ثالث أكسيد الزرنيخ (أكسيد الزرنيخوز $As_2\,O_3$). وعادة ما يحضر أكسيد الزرنيخوز بتحميض خامات الزرنيخ ثم تبريد الأبخرة المتطايرة

من الأكسيد. وأكسيد الزرنيخوز شحيح الذوبان في الماء، وهو يذوب في الماء بنسبة لا تزيد على ١,٥٪ عند ١٥° س. ويتسامى أكسيد الزرنيخوز عند تسخينه إلى ٢٠٠ °س، وهو يتصف بخواصه المترددة فهو يذوب في حمض الهدروكلوريك مكونًا ثالث كلوريد الزرنيخ.

$$As_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

كما يذوب في القلويات مكونًا أملاح الأرسينيت مثل أرسينيت الصوديوم "Sodium Arsenite" ويكون فيها الزرنيخ العنصر الحمضي.

$$As_2O_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2AsO_3 + 3H_2O$$

أرسينيت الصوديوم

وثالث أكسيد الزرنيخ (أكسيد الزرنيخوز) سام، ولذلك يستخدم في تحضير بعض المبيدات وسم الفئران، ويستعمل أحيانًا في صناعة الخزف، كما يستخدم في حفظ الأخشاب، ومادة مرسخة في عمليات الصباغة.

وتعد أملاح الأرسينيت، مثل أرسينيت الصوديوم أملاحا للحمض الافتراضي H_3AsO_3، ولبعض هذه الأملاح أهمية خاصة مثل أرسينيت النحاس $CuHAsO_3$، وهي تحضر بالتبادل المزدوج بين كبريتات النحاس وأكسيد الزرنيخوز الذائب في كربونات الصوديوم، واستعملت خضابًا أخضر اللون تحت اسم « أخضر شيل » "Scheele's Green"، كما استعمل خليطًا من أرسينيت النحاس وأستيات النحاس تحت اسم «أخضر شفاينفورت» "Schweinfurt Green".

أما أكسيد الزرنيخيك (خامس أكسيد الزرنيخ) فيحضر بأكسدة أكسيد الزرنيخوز As_2O_3 (الذي يعرف أحيانًا باسم أبيض الزرنيخ) بواسطة حمض النتريك، وهو عبارة عن مسحوق متميع أبيض اللون يكون أملاحًا مع القلويات مثل أرسينات الصوديوم "Soduim Arsenate" Na_3AsO_4.

$$As_2O_5 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3AsO_4 + 3H_2O$$

٢ ـ التفاعل مع الهدروجين:

الأرسين AsH_3 : لا يتفاعل الزرنيخ مباشرة مع الهدروجين، ولكن يمكن تحضير هدريد الزرنيخ الذي يعرف باسم « الأرسين » "Arsine" عند توليد غاز الهدروجين في ملامسة سطح الفلز، والأرسين غاز لا لون له، شديد السمية، يتحول إلى سائل عند ـ ٥٥ °س ويتجمد عند ١١٥° س، وهو يتحلل بالتسخين إلى الزرنيخ والهدروجين

$$4\ AsH_3 \longrightarrow As_4 + 6H_2$$

وتفاعل الانحلال السابق هو الأساس في الاختبار المعروف باسم « اختبار مارش » "Marsh's Test" المستخدم في الكشف عن تكون الزرنيخ . ويتفاعل الأرسين مع الأكسجين، وهو يعطي فلز الزرنيخ والماء عندما تكون كمية الأكسجين غير كافية ، ولكنه يعطى أكسيد الزرنيخوز وأكسيد الزرنيخيك عند وجود وفرة من الأكسجين .

ويمكن إزالة الأرسين من خليط من الغازات بإمرار الخليط في محلول أحد أملاح الفضة الذائبة ، ويتأكسد الأرسين في هذا التفاعل إلى أكسيد الزرنيخوز ويترسب فلز الفضة .

$$4AsH_3 + 12\ Ag_2O \longrightarrow 2As_2O_3 + 24\ Ag + 6\ H_2O$$

التفاعل مع الهالوجينات : يحضر ثالث كلوريد الزرنيخ بالاتحاد المباشر بين غاز الكلور والزرنيخ .

$$As_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4\ AsCl_3$$

كما يحضر أيضًا بفعل حمض الهدروكلوريك المركز في أكسيد الزرنيخوز .

$$As_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl_3 + 3H_2O$$

وثالث كلوريد الزرنيخ الذي يعرف أيضًا باسم كلوريد الزرنيخوز ، سائل لا لون له يغلي عند ١٣٠° س ، وينحل في وجود قدر كبير من الماء إلى أكسيد الزرنيخوز وحمض الهدروكلوريك ، ويتضح بذلك أن التفاعل السابق تفاعل انعكاسي ولذلك يستخدم حمض الهدروكلوريك المركز في هذا التفاعل .

ويحضر خامس كلوريد الزرنيخ الذي يعرف أيضًا باسم كلوريد الزرنيخيك بتفاعل كلوريد الزرنيخوز مع غاز الكلور عند درجة حرارة منخفضة جدا.

$$AsCl_3 + Cl_2 \longrightarrow AsCl_5$$

وكلوريد الزرنيخيك مادة صفراء متبلورة تنصهر عند ـ ٤٠° س، وسريعًا ما تتفكك عند وصول درجة الحرارة إلى ـ ٢٥° س .

ويكون الزرنيخ مركبات مع الهالوجينات الأخرى منها :

ثالث فلوريد الزرنيخ : AsF_3 وهو سائل مدخن يخدش الزجاج .

خامس فلوريد الزرنيخ : $As F_5$ وهو غاز لا لون له يسيل عند ـ ٥٣ ° س إلى سائل أصفر وهو يخدش الزجاج أيضًا .

ثالث بروميد الزرنيخ : $As Br_3$ وهو مادة صلبة لا لون لها تنصهر عند ٢٠ ° س .

ثالث يوديد الزرنيخ : $As I_3$ويوجد على هيئة بلورات حمراء تنصهر عند ١٤٦ ° س ويتحول إلى خامس يوديد الزرنيخ في وجود زيادة من اليود ، ويوجد على هيئة بلورات بنية اللون تنصهر عند ٧٠ ° س .

التفاعل مع الكبريت:

يحضر أحادي كبريتيد الزرنيخ $As S$ بتسخين بيريت الحديد مع المسبكل المحتوى على الزرنيخ .

$$Fe S_2 + Fe As S \longrightarrow 2 Fe S + As S$$

ويمكن تحضيره أيضًا بالاتحاد المباشر بين الزرنيخ والكبريت ، وهو يحترق عند تسخينه في الهواء مكونًا أكسيد الزرنيخوز .

$$4 As S + 7O_2 \longrightarrow 2As_2 O_3 + 4SO_2$$

ويتفاعل مع الكلور مكونًا ثالث كلوريد الزرنيخ

$$2 As S + 4 Cl_2 \longrightarrow 2As Cl_3 + S_2 Cl_2$$

ويحضر ثالث كبريتيد الزرنيخ $As_2 S_3$ بتسخين خليط مناسب من الكبريت والزرنيخ.

$$As_4 + 3S_2 \longrightarrow 2As_2 S_3$$

كما يمكن تحضيره بإمرار غاز كبريتيد الهدروجين في محلول محمض من كلوريد الزرنيخوز ، ويترسب ثالث كبريتيد الزرنيخ على هيئة راسب أصفر اللون .

$$2 As Cl_3 + 3H_2 S \longrightarrow As_2 S_3 + 6H Cl$$

ويتحول لون هذا الراسب الأصفر إلى اللون الأحمر عند ١٧٠ ° س ، ثم ينصهر عند ٣٠٠ ° س ، وهو لا يذوب في حمض الهدروكلوريك ويذوب في حمض النتريك، كما يذوب في محاليل الكبريتيدات القلوية ، مثل كبريتيد البوتاسيوم مكونًا ثيوارسينيت البوتاسيوم (ثيوميتارسينيت البوتاسيوم).

$$As_2S_3 + K_2S \longrightarrow 2KAsS_2$$

Potassium Thiometarsenite

وهو يذوب كذلك في القلويات مكونًا خليطًا من الميتارسينيت وثيوميتارسينيت.

$$2As_2S_3 + 4KOH \longrightarrow KAsO_2 + 3KAsS_2 + 2H_2O$$

ميتارسينيت ثيوميتارسينيت

ويحضر خامس كبريتيد الزرنيخ As_2S_5 بتفاعل حمض الهدروكلوريك مع ثيوأرسنيات.

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl \longrightarrow As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

Thioarsinate

ثيو أرسينات

ولا يذوب خامس كبريتيد الزرنيخ في الماء ، ولكنه يذوب في الكبريتيدات القلوية مكونًا ثيوأرسينات مثل ثيوأرسينات الصوديوم.

$$3Na_2S + As_2S_5 \longrightarrow 2Na_3AsS_4$$

ثيو أرسينات الصوديوم

الأنتيمون (Sb) Antimony

أهم خامات الأنتيمون هو كبريتيد الأنتيمون ($Sb_2 S_3$) الذي يوجد في صورة معدن رمادي أو أسود اللون وله بريق فلزي ، ويعرف باسم الأنتيمونيت "Antimonite" أو الاستبنيت "Stibnite".

ويوجد الأنتيمون في خامات أخرى مثل ثيو أنتيمونيت النحاسوز ($3 Cu_2 S, Sb_2 S_3$) أو ثيوأنيتمونيت الفضة ($3Ag_2 S, Sb_2 S_3$) ، وهي تستعمل مواد خام في تحضير النحاس والفضة أيضًا .

ويحضر الأنتيمون الفلزي باحتزال كبريتيد الأنتيمون بفلز الحديد

$$Sb_2 S_3 + 3Fe \longrightarrow 2Sb + 3Fe S$$

ويفصل كبريتيد الحديد الناتج على هيئة خبث، ثم ينقى الأنتيمون الذي يحتوي على قليل من الزرنيخ بتسخينه مع بعض أملاح الصوديوم ، مثل كربونات الصوديوم لإزالة الزرنيخ على هيئة زرنيخات الصوديوم .

الخواص الفيزيائية للأنتيمون :

الأنتيمون فلز هش عدده الذري ٥١ ، ووزنه الذري ١٢١,٧٥ ، وهو يشبه الفضة في لونه وفي لمعانه ، ينصهر عند ٦٣٠,٥ ° س ، ويغلي عند ١٦٣٥ ° س . اكتشف عام ١٦٠٤ بواسطة « فالنتاين » " B . Valentine" . ويبدي الأنتيمون بعض الخواص التآصلية ، فله صورة لا فلزية على هيئة مسحوق أصفر اللون .

الخواص الكيميائية للأنتيمون :

مركباته مع الأكسجين : الأنتيمون الفلزي لا يتأكسد في الهواء ، ولكنه يحترق عند تسخينه مكونًا أكسيد الأنتيمونوز ($Sb_2 O_3$) ، كما يتكون هذا الأكسيد عند إحراق كبريتيد الأنتيمون في الهواء . وأكسيد الأنتيمونوز مسحوق بني اللون لا يذوب في حمض النتريك المخفف ولا في حمض الكبريتيك المخفف ، ويذوب في حمض النتريك المركز مكونًا نترات قاعدية تركيبها $Sb_4 O_6 N_2 O_5$. وهو يذوب أيضًا في القلويات مكونًا أملاح الأنتيمونيت، مثل ميتا أنتمونيت الصوديوم "Sodium metan-timonite" ($Na Sb O_2 . 3H_2 O$)، وتعرف هدرات هذا الأكسيد باسم حمض الأنتيمونوز "Antimonious Acid" ($H_3 Sb O_3$).

ويوجد رابع أكسيد الأنتيمون ($Sb_2 O_4$) طبيعيا على هيئة « مغرة الأنتيمون » "Artimony Ochre" ، كما يتكون هذا الأكسيد بتسخين أكسيد الأنتيمونوز في

الهواء، أو بأكسدة الأنتيمون بحمض النتريك . ويوجد رابع أكسيد الأنتيمون على هيئة مسحوق لا لون له يتحول بالتسخين إلى اللون الأصفر .

ويتكون خامس أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_5) الذي يعرف باسم أكسيد الأنتيمونيك ، بتأثير حمض النتريك على الأكاسيد السابقة ، وهو مسحوق أصفر اللون له تأثير حمضي على عباد الشمس ، وهو يكون عدة هدرات مع الماء، ومن أمثلتها حمض أورثوأنتيمونيك (H_3SbO_4) وحمض ميتا أنتيموتيك $HSbO_3$.

مركباته مع الهدروجين : يتكون مركب الأستبين "Stibine" (SbH_3) بتأثير الهدروجين المولد حديثًا على سطح الفلز ، وهو غاز في درجات الحرارة العادية ولا لون له ، وهو سريع الانحلال بتأثير الحرارة ، ويكون مرآة من فلز الأنتيمون على سطح إناء التفاعل . ويتحول الاستبين إلى سائل بالتبريد يغلي عند ـ ١٧ ° س وهو شديد السمية ويحترق في الهواء مكونًا سحبًا بيضاء من أكاسيد الفلز .

مركباته مع الهالوجينات : يحضر ثالث كلوريد الأنتيمون $SbCl_3$ المعروف باسم «زبدة الأنتيمون» بتفاعل غاز الكلور مباشرة مع الفلز أو مع كبريتيد الأنتيمون ، وهو عبارة عن مركب متبلور ينصهر عند ٧٣ ° س ويغلي عند ٢٢٣ ° س ، وهو يذوب في قدر صغير من الماء أو في حمض الهدروكلوريك المخفف ، ولكن عند تخفيفه بالماء يترسب راسب أبيض من أوكسي كلوريد الأنتيمون SbOCl . ويتفاعل ثالث كلوريد الأنتيمون مع النشادر مكونًا متراكب صيغته $SbCl_3.NH_3$ ولكن هذا المتراكب ينحل بالتسخين .

ويحضر خامس كلوريد الأنتيمون بإمرار غاز الكلور في ثالث كلوريد الأنتيمون المنصهر ، وهو سائل في درجات الحرارة العادية ويتحول بالتبريد إلى بلورات تنصهر عند ٤ ° س . وينحل خامس كلوريد الأنتيمون بالحرارة إلى كل من الكلور وثالث كلوريد الأنتيمون .

$$SbCl_5 \longrightarrow SbCl_3 + Cl_2$$

وهو يكون هدرات مع الماء مثل $SbCl_5 . H_2O$ ، $SbCl_5 . 4H_2O$ ، وهي تنحل بالتسخين مكونة حمض الأنتيمونيك "Antimonic Acid" H_3SbO_4 .

أما رابع كلوريد الأنتيمون وهو متوسط بين الكلوريدين السابقين ، فلا يعرف في حالته الحرة ولكن بعض الأملاح الثنائية مثل Rb_2SbCl_6 تم تكوينها عند تفاعل أحد الكلوريدات القلوية مع خليط من ثالث كلوريد وخامس كلوريد الأنتيمون في وجود حمض الهدروكلوريك .

مركباته مع الكبريت :

يعرف ثلاثي كبريتيد الأنتيمون (ثنائي الأنتيمون ثلاثي الكبريتيد) $Sb_2 S_3$ باسم إستبنيت ويتميز بلونه الأسود وبريقة الفلزي ، وينصهر عند ٥٥٥° س ، ويمكن تحضيره عند إمرار غاز كبريتيد الهدروجين في محلول محمض من ثالث كلوريد الأنتيمون ، وهو يترسب في هذه الحالة على هيئة راسب برتقالي اللون ، ولكنه يتحول إلى اللون الأسود عند تسخينه إلى ٢٠٠° س .

ويذوب ثلاثي كبريتيد الأنتيمون في القلويات مكونًا خليطًا من الثيوأنتيمونيت والميتاأنتيمونيت .

$$2\,Sb_2 S_3 + 4KOH \longrightarrow 3KSbS_2 + H_2O + KSbO_2$$

ميتا أنتمونيت البوتاسيوم   ثيوأنتمونيت البوتاسيوم

ويذوب أيضًا في الكبريتيدات القلوية مكونًا ثيو أنتيمونات.

$$Sb_2 S_3 + 3K_2 S + S_2 \longrightarrow 2K_3 SbS_4$$

ثيو أنتيمونات البوتاسيوم

أما ثاني كبريتيد الأنتيمون SbS_2 الذي يعرف أيضًا باسم ثنائي الأنتيمون رباعي الكبريتيد $Sb_2 S_4$ فيحضر على هيئة راسب أصفر ضارب إلى الحمرة عند معاملة ثيوأنيتمونات بأحد الأحماض .

$$2K_3 SbS_4 + 6HCl \longrightarrow 6KCl + Sb_2 S_4 + S + H_2 O$$

وينحل ثاني الكبريتيد بالحرارة إلى ثنائي الأنتيمون ثلاثي الكبريتيد والكبريت .

$$Sb_2 S_4 \longrightarrow Sb_2 S_3 + S$$

ويذوب ثاني الكبريتيد في الكبريتيدات القلوية مكونًا خليطًا من الثيوأنتيمونيت والثيوأنتيمونات .

$$Sb_2 S_4 + 3\,Na_2 S \longrightarrow Na_3 SbS_4 + Na_3 SbS_3$$

ثيوأنتمونيت الصوديوم   ثيوأنتيمونات الصوديوم

استعمالات الأنتيمون :

يكون الأنتيمون عدة مركبات مع فلزات أخرى مثل $Cu_2 Sb$ ، NiSb ويكون فيها ثنائي التكافؤ ، وهو يكوّن أيضًا مركبات مع فلزات أخرى يكون فيها ثلاثي وخماسي

التكافؤ مثل Cu_3Sb ، Ag_3Sb ، Ni_5Sb_2 ، وتستخدم بعض هـذه المركبات في زيادة صلادة الحديد والصلب .

وتصنع أيضًا من الأنتيـمون سبيكة (أشابة) مع الرصاص تعرف بـاسم فلز الطباعة "Type Metal" وتحتوي على ١٥ - ٣٠ ٪ من الأنتيمون ، وتضاف إليها أحيانًا نسبة من البزموت والقصدير .

كذلـك يدخل الأنتيـمون في صـنع أشابة مع الـقصدير تـعرف باسم فـلز بريتانـيا "Britania Metal" ، وهي تحتوي عـلى ٥ - ١٠ ٪ من الأنتيمون ، وتسـتخدم في صنع بعض المنتجات التـي يغطي سطحها بالقصدير ، كما تصنع مـنه سبيكة المحاور Bearing metal وهي تتكون من ٨٥ ٪ من القصدير ، و١٠ ٪ من الأنتيمون ، و٥٪ من النحاس.

البزموت Bismuth (Bi)

يوجد البزموت في بعض الأحيان في حالته الفلزية، ولكنه غالبًا ما يكون مختلطًا ببعض الأنتيمون والزرنيخ، ويوجد أيضًا على هيئة ثلاثي الكبريتيد Bi_2S_3 الذي يعرف باسم البزموتيت، وهو يشبه الأستبنيت، ولكنه نادر الوجود.

ويحضر البزموت الفلزي بصهره للتخلص من الشوائب غير الفلزية ثم ينقى بعد ذلك بصهره مرة أخرى تحت نترات البوتاسيوم للتخص من كل ما به من أنتيمون وزرنيخ، حيث يتحول كل منهما في هذه العملية إلى أنتيمونات وأرسينات البوتاسيوم. ويمكن الحصول على بزموت نقي باختزال أكسيد البزموت بالهدروجين.

الخواص الفيزيائية للبزموت:

البزموت فلز لامع رمادي اللون، عدده الذري ٨٣، ووزنه الذري ٢٠٨,٩٨٠، وهو ينصهر عند ٧١ س، ويغلي عند ١٥٦٠س، وهو يتبلور عند تبريد مصهوره في بلورات مربعة الشكل ذات ثلاثة أبعاد، تبلغ كثافته نحو ٩,٨ جم/سم٣، واكتشف عام ١٧٥٣ بواسطة «جيوفروي» "C.Geoffroy"

الخواص الكيميائية للبزموت:

يحترق البزموت في الهواء مكونًا الأكسيد Bi_2O_3، وهو لا يتأثر كثيرًا بحمض الهدروكلوريك، ولكنه يذوب في حمض النتريك مكونًا نترات البزموت $Bi(NO_3)_3$، كما يذوب في حمض الكبريتيك المركز الساخن مكونًا كبريتات البزموت $Bi_2(SO_4)_3$ التي تتحول إلى الكبريتات القاعدية عند التخفيف بالماء، وتركيبها $Bi_2O_3,SO_3,2H_2O$، كذلك تتحول نترات البزموت بالماء إلى النترات القاعدية $Bi(OH)_2NO_3$، ويكون البزموت كذلك كربونات قاعدية كما يكون فوسفات البزموت $BiPO_4$، وأرسينات البزموت $BiAsO_4$.

مركباته مع الأكسجين:

يتكون أحادي أكسيد البزموت BiO بتسخين أكزالات البزموت القاعدية.

$$(BiO)_2C_2O_4 \longrightarrow 2BiO + 2CO_2$$

ويتحول أحادي الأكسيد إلى ثلاثي الأكسيد ثنائي البزموت عند تسخينه في الهواء.

$$4BiO + O_2 \longrightarrow 2Bi_2O_3$$

ويوجد ثالث أكسيد البزموت Bi_2O_3 طبيعيا على هيئة مسحوق أصفر اللون يعرف باسم «مغرة البزموت» "Bismuth Ochre"، وهو يتكون عند إحراق البزموت في

الهواء أو عند تسخين نترات البزموت أو كربونات البزموت عند درجة حرارة عالية.

$$Bi_2(CO_3)_3 \longrightarrow Bi_2O_3 + 3CO_2$$

ويذوب ثالث أكسيد البزموت في الأحماض، وليست له أية خواص حمضية، وهو يختلف في ذلك عن الأكاسيد المقابلة لكل من الزرنيخ والأنتيمون.

ويتكون هدروكسيد البزموت $Bi(OH)_2$ على هيئة راسب أبيض عند معاملة أحد أملاح البزموت بالنشادر أو بهدروكسيد الصوديوم.

مركباته مع الهلوجينات:

يتكون أحادي كلوريد البزموت BiCl عند اتحاد البزموت مباشرة مع غاز الكلور، ولكنه سريعًا ما ينحل إلى البزموت وثالث كلوريد البزموت.

$$2Bi + Cl_2 \longrightarrow 2BiCl$$

$$3BiCl \longrightarrow 2Bi + BiCl_3$$

ويمكن تحضير ثالث كلوريد البزموت بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور والبزموت، وهو يتكون على هيئة سائل أصفر اللون تتسامى منه عند تسخينه بعض البلورات التي تنصهر عند ٢٣٢°س. ويتحول ثالث كلوريد البزموت عند معاملته بالماء إلى أوكسي كلوريد البزموت.

$$BiCl_3 + H_2O \longrightarrow BiOCl + 2HCl$$

وهذا التفاعل تفاعل انعكاسي، فيذوب الأوكسي كلوريد في حمض الهدروكلوريك ويترسب مرة أخرى بإضافة الماء. ويتفاعل ثالث كلوريد البزموت مع غاز الكلور مكونًا رابع كلوريد البزموت.

$$2BCl_3 + Cl_2 \longrightarrow 2BiCl_4$$

مركباته مع الكبريت:

يتكون أحادي كبريتيد البزموت BiS عند إمرار غاز كبريتيد الهدروجين في محلول قلوي من طرطرات البزموت والبوتاسيوم، وهي مركب يشبه مقيء الطرطر في حالة الأنتيمون (طرطرات الأنتيمون والبوتاسيوم)، وذلك في وجود كلوريد القصديروز.

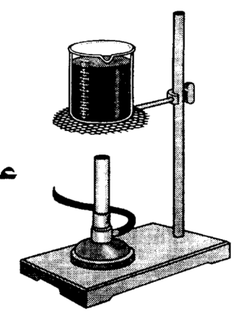
ويوجد ثلاث الكبريتيد Bi_2S_3 طبيعيا على هيئة البزموتيت، ويمكن تحضيره بالتفاعل المباشر بين البزموت والكبريت، أو بفعل غاز كلوريد الهدروجين في محلول كلوريد

البزمـوت، وهو يترسب عـلى هيئة راسب أسـود ـ بني، وهو يذوب في الأحـماض، ولكنه لا يذوب في القلويات.

استخدامات البزموت:

يسـتـخدم البزموت في صنـع السبائك (الأشابات) الـتي تتميز بانخفـاض درجات انصهـارها، ومثال ذلك «سـبيكة روز» "Rose Alloy"، وهي تـتكون مـن ٥٠٪ من البزمـوت، و٢٥٪ من كل من الرصاص والقصـديـر، وتنصـهر عند ٩٤ س، و«سبيـكة وود» "Wood Alloy"، وهي تتكون من ٥٠٪ من البـزموت، و٢٥٪ من الرصاص، و١٢,٥٪ من كل مـن القصديـر والكادميـوم، وتنصـهر عند ٧١س. وتسـتعـمل هذه السبائك في عمليـات التسخين في المعامل عندما يتطلب الأمر الـتسخين لدرجة حرارة عالية، كما تسـتـخدم في نظام الرشاشات الآلي المضاد للحرائق في المـعامل وفي كثير من المؤسسات.





الباب الخامس عشر
عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري
الكربون والسليكون

الكربون Carbon (C)

يوجد الكربون بنسبة صغيرة في قشرة الأرض على هيئة كل من الفحم والبترول، كما يوجد بنسبة ضئيلة في حالته النقية على هيئة الماس والجرافيت، بالإضافة إلى وجوده على هيئة مركبات الكربونات كما في الحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) $CaCO_3$، وفي الدولوميت (كربونات الكالسيوم والمغنسيوم) $CaMg(CO_3)_2$، وفي كربونات الحديد $FeCO_3$، وكربونات الزنك $ZnCO_3$، وكربونات الرصاص $PbCO_3$ وغيرها.

كذلك يوجد الكربون على هيئة ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي للأرض بنسبة ٠,٠٣٪ (ثلاثة أجزاء في كل عشرة آلاف جزء من الهواء)، كما يوجد في أجسام الكائنات الحية على هيئة مركبات كبيرة الجزيئات يتحد فيها الكربون بالهدروجين والأكسجين مثل الكربوهدرات والدهون، ويضاف إليها النتروجين في جزيئات البروتينات، بالإضافة إلى أن عنصر الكربون يمثل العنصر الأساسي في كثير من المركبات العضوية الأخرى مثل الفيتامينات والهرمونات والقلوانيات وغيرها.

ويوجد ثاني أكسيد الكربون ذائبًا في مياه البحار بنسبة تفوق نسبة وجوده في الهواء، كما تحتوي مياه البحار على كثير من أملاح البيكربونات.

الخواص الفيزيائية للكربون:

الكربون لا فلز أسود اللون عدده الذري ٦ ووزنه الذري ١١٠٠ , ١٢، ويوجد الكربون على ثلاث صور تأصلية وهي الفحم النباتي، والجرافيت والألماس.

الفحم النباتي Charcoal:

يحضر الفحم النباتي إما بالاحتراق الجزئي للخشب، وإما بالتقطير الإتلافي له بمعزل عن الهواء. والفحم النباتي يتكون أساسًا من الكربون وبعض المركبات الأخرى مثل الكحول المثيلي والأسيتون وحمض الخليك، وعند احتراق الفحم النباتي لا تتخلف منه إلا نسبة ضئيلة من الرماد لا تزيد على ١٪ من وزنه، وهو يتميز بخلوه من الكبريت.

والفحم النباتي مادة مسامية سوداء اللون، وهو يطفو فوق سطح الماء؛ لأن كثافته لا تزيد على ٢٥, ٠ جم/سم٣، وله القدرة على امتصاص الغازات، وخاصة بعد تنشيطه بالتسخين، كما أنه يستخدم في إزالة الألوان من المحاليل كما في عمليات تنقية السكر، وفي غيرها من العمليات الصناعية.

ويشتعل الفحم النباتي في الهواء عند تسخينه إلى ٤٠٠° س على نقيض الجرافيت الذي لا يشتعل إلا عند تسخينه إلى ٧٠٠°س، والألماس الذي لا يشتعل إلا عند ٨٠٠°س. ويتأكسد الفحم النباتي عند معاملته ببعض العوامل المؤكسدة مثل حمض النتريك مكونًا حمضًا عضويا يعرف باسم حمض مليتيك "Mellitic acid" مما يدل على وجود حلقات سداسية في تركيب الفحم النباتي.

وهناك أنواع أخرى من الفحم تتكون كذلك أساسًا من الكربون مثل **الفحم الحجري** الناتج من تفحم البقايا النباتية بتأثير الضغط ودرجة الحرارة العالية عند طمرها في باطن الأرض، ويتكون الفحم الحجري بنسبة ٧٥ ـ ٨٥٪ من الكربون، وعند تسخينه بمعزل عن الهواء يفقد كثيرًا من المواد المتطايرة، ويتحول إلى **فحم الكوك** الذي يحتوي على نحو ٩٠٪ من الكربون وعلى قليل جدا من المواد المتطايرة وبعض المواد المعدنية التي تظهر عند حرقه على هيئة رماد. ويستخدم فحم الكوك وقودًا في اختزال الأكاسيد كما في تحضير الحديد من أكاسيده في الفرن العالي. وهناك أيضًا ما يعرف باسم **الفحم الحيواني** أو **فحم العظام** وهو يحضر بتسخين العظام الخالية من الدهون بمعزل عن الهواء، ويمتاز بقدرته على امتصاص الغازات والألوان من المحاليل. كذلك يوجد الكربون في صورة **السناج** الذي يحضر بإشعال بعض المواد العضوية مثل الهدروكربونات أو القار في حيز محدود من الهواء، ويتكون السناج على السطوح الباردة على هيئة دقائق عالية النقاوة من الكربون، وهو يستعمل في تحضير الطلاء الأسود ومداد الطباعة وغيرها.

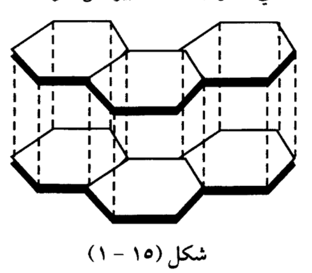
الجرافيت Graphite:

يوجد الجرافيت على هيئة رواسب في بعض البلدان كما في إنجلترا وأمريكا وسيلان ومدغشقر، وهو مادة ناعمة الملمس لها لمعان خافت، ويمكن الحصول على الجرافيت ببلورة الكربون من حديد الصلب، أو بتسخين الأنثراسيت في فرن كهربائي مع بعض الرمل، ويتكون في هذه الحالة كربيد السليكون الذي ينحل بالحرارة العالية إلى السليكون والجرافيت.

$$3C + SiO_2 \longrightarrow SiC + 2CO$$

$$SiC \longrightarrow C + Si$$

ويتبخر الجرافيت دون أن ينصهر عند درجة حرارة القوس الكهربائي، وهو يحترق في الهواء ببطء ملحوظ إذا سخن إلى ٧٠٠ْس، ويتحول إلى غاز ثاني أكسيد الكربون، ويقاوم فعل غاز الكلور إلى حد كبير، وقد استخدم الجرافيت في صنع أقلام الرصاص؛ ونظرًا لنعومة ملمسه فقد استخدم مزلقًا في كثير من الآلات والمحاور. والسبب في نعومة ملمس الجرافيت أن بلوراته تتكون من طبقات من الحلقات السداسية، ولا ترتبط هذه الطبقات إلا بقوى التجاذب الثانوية، وبذلك يمكن أن ينزلق بعضها على بعض مما يعطي الجرافيت قدرًا كبيرًا من نعومة الملمس.



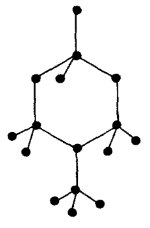
شكل (١٥ - ١)

طبقات الحلقات السداسية في الجرافيت التي يسهل انزلاق بعضها فوق بعض

الألماس Diamond:

يوجد الألماس في بعض الصخور النارية؛ وبصفة أساسية في جنوب أفريقيا، وهو صورة متبلورة من صور الكربون. وقد تبين من دراسات الأشعة السينية أن ذرات

الكربون في الألماس لها تركيب هرمي رباعي الأوجه "Tetrahedron" مثلها في ذلك مثل ذرات الكربون في المركبات العضوية الأليفاتية. ويتميز الألماس بصلادته العالية، فلا يمكن خدشه بأي بلورة من بلورات المواد الأخرى، وقد أدت هذه الخاصية إلى استخدامه في صنع المجوهرات والحلي، فأوجه بلوراته تحتفظ بشكلها دائمًا وتعكس الأضواء بشكل واضح.



الشكل (١٥ - ٢)

التركيب الهرمي الرباعي الأوجه لبلورات الألماس

وبلورات الألماس عالية الكثافة إذ تصل كثافتها إلى ٣,٥ بالمقارنة بكثافة الجرافيت التي تصل إلى ٢,٥ جم/سم^٣، كما أن تعامل انكسار بلورات الماس ٢,٤٢، وهذا هو السبب في تلألئها عند وقوع الضوء على سطوحها.

الخواص الكيميائية للكربون:

الاتحاد بالأكسجين:

يشتعل الكربون في الهواء مكونًا نوعين من الأكاسيد هما: أول أكسيد الكربون CO، وثاني أكسيد الكربون CO_2، وغاز ثاني أكسيد الكربون غاز لا لون له، وهو أثقل من الهواء، ويتحول إلى سائل عند درجة الحرارة الحرجة ٣١°س، وتحت الضغط الحرج ٧٧ جو، ويتحول إلي مادة صلبة تشبه الجليد عند -٧٩°س، وتحت الضغط الجوي المعتاد. ويعرف ثاني أكسيد الكربون الصلب باسم «جليد ثاني أكسيد الكربون» "Carbon dioxide ice"، ويباع في الأسواق تحت اسم "Cardice"، ويستعمل في التبريد إلى درجات حرارة تقل عن درجة الصفر، ويتحول جليد ثاني أكسيد الكربون إلى غاز مباشرة عند رفع درجة حرارته تحت الضغط الجوي المعتاد.

ويذوب ثاني أكسيد الكربون في الماء عند درجات الحرارة العادية مكونًا محلولاً حمضي التأثير بسبب تكون قدر ما من حمض الكربونيك.

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

وحمض الكربونيك حمض غير ثابت، ويعرف عن طريق أملاحه مثل الكربونات والبيكربونات فقط، ولذلك يمكن طرده من الماء بالتسخين. وتزداد كمية الغاز الذائب في الماء بزيادة الضغط، ولذلك يستعمل غاز ثاني أكسيد الكربون في صنع المياه الغازية.

وغاز ثاني أكسيد الكربون غاز ثابت فهو لا يتفكك إلى أول أكسيد الكربون والأكسجين إلا عند درجات الحرارة العالية جدا، ومثال ذلك أنه لا يتفكك إلا بنسبة ٢٪ فقط عند ٢٠٠٠°س، ولذلك فهو يستخدم في إطفاء الحرائق وتملأ به أسطوانات معدة لهذا الغرض.

ويمكن اختزال ثاني أكسيد الكربون إلى أول أكسيد الكربون بواسطة الكربون عند درجات حرارة عالية.

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

وهو يتحد مع الأكاسيد القاعدية مكونًا كربونات.

$$CO_2 + K_2O \longrightarrow K_2CO_3$$

ويمكن تكوين البيكربونات بالاتحاد المباشر بين الهدروكسيدات وبين الغاز.

$$CO_2 + KOH \longrightarrow KHCO_3$$

بيكربونات البوتاسيوم

كذلك يتحد بالنشادر مكونًا كربامات.

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2.COONH_4$$

كربامات الأمونيوم

وتفقد كربامات الأمونيوم جزيئًا من الماء عند تسخينها مكونة اليوريا التي تستخدم في تسميد التربة الزراعية.

$$NH_2.COONH_4 \longrightarrow NH_2.CO.NH_2$$

اليوريا

ويتكون أول أكسيد الكربون عند اختزال ثاني أكسيد الكربون بالكربون عند درجة حرارة عالية، كما يتكون عند اختزال بعض الأكاسيد بواسطة الكربون مثل أكسيد الزنك.

$$ZnO + C \longrightarrow CO + Zn$$

ويمكن تحضير أول أكسيد الكربون بفعل حمض الكبريتيك في بعض الأحماض العضوية مثل حمض الفورميك أو حمض الأكزالي.

$$HCOOH + H_2SO_4 \longrightarrow CO + H_2O$$

حمض فورميك

$$HOOC.COOH + H_2SO_4 \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

ويحضر أول أكسيد الكربون أيضًا بإمرار تيار من بخار الماء على الفحم المسخن إلى درجة ١٠٠٠°س، ويتكون في هذه الحالة خليط من غاز الهدروجين وغاز أول أكسيد الكربون.

$$H_2O + C \longrightarrow H_2 + CO$$

ويعرف هذا الخليط باسم غاز الماء "Water gas"، كما يعرف باسم غاز التخليق؛ لأنه يستخدم في تحضير بعض المركبات العضوية مثل الكحول المثيلي وغيرها.

وغاز أول أكسيد الكربون غاز لا لون له، ويتحول بالتبريد إلى سائل يغلي عند -١٩٠°س، ويتحول إلى مادة جامدة تشبه الثلج عند -٢٠٠°س، وهو شحيح الذوبان في الماء، وهو يذوب في الماء بنسبة صغيرة لا تزيد على ٣ ٪ بالحجم عند ٨س.

وغاز أول أكسيد الكربون شديد السمية، وهو يسبب صداعًا شديدًا إذا بلغت نسبته في الهواء نحو ١ : ٤٠,٠٠٠ بالحجم، وعندماتصل نسبته في الهواء إلى ١ : ١٠٠٠؛ فهو يسبب الإغماء ثم الوفاة، أما إذا بلغت نسبته ١ ٪؛ فهو يسبب الوفاة في الحال لأنه يتحد بهيموجلوبين الدم مكونًا مركبًا جامدًا أحمر اللون.

ويسهل أكسدة أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون، وهو يشتعل بلهب أزرق مميز، ولذلك فهو يستخدم أحيانًا كعامل اختزال لنزع الأكسجين من بعض أكاسيد الفلزات مثل أكسيد النحاس.

$$CuO + CO \longrightarrow CO_2 + Cu$$

وهو يتحد بالكلور في وجود ضوء الشمس مكونًا كلوريد الكربونيل الذي يعرف كذلك باسم الفوسجين.

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

الفوسجين

ويتحد أول أكسيد الكربون مع جير الصودا مكونًا فورمات الصوديوم

$$NaOH + CO \longrightarrow HCOONa$$

كما يتحد مع بعض الفلزات مكونًا مركبات تعرف باسم الكربونيلات "Carbonyls" مثل كربونيل النيكل.

$$Ni + 4\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

كربونيل النيكل

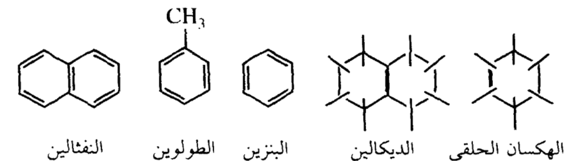
ويسهل امتصاص أول أكسيد الكربون بمحلول كلوريد النحاسوز النشادري الذي يمكنه امتصاص نحو ٢٠ حجمًا من الغاز عند درجات الحرارة العادية ، ويعتقد أنه يتكون في هذه الحالة مركب $[Cu_2Cl_2CO]$.

الاتحاد بالهدروجين : يتحد الكربون بالهدروجين مكونًا مجموعة من الهدروكربونات بعضها يتكون من سلاسل مستقيمة من ذرات الكربون ، وبعضها الآخر يتكون من سلاسل متفرعة أو من حلقات . وبعض هذه الهدروكربونات مشبع مثل الميثان والإيثان، وبعضها يتكون من جزيئات غير مشبعة مثل الإثيلين والأستيلين .

$CH \equiv CH$	$CH_2 = CH_2$	$CH_3 - CH_3$	CH_4
الأستيلين	الإثيلين	الإيثان	الميثان

والأفراد الأولى من هذه الهدروكربونات غازات في درجات الحرارة العادية، والأفراد العليا منها سوائل أو مواد جامدة وهي توجد طبيعيا في زيت البترول ويستعمل كثير منها كوقود في المنازل مثل البروبان C_3H_8 ، والبيوتان C_4H_{10} (البوتاجاز)، وفي تسيير السيارات والشاحنات مثل الجازولين كما يتكون الغاز الطبيعي المستخدم في إدارة محطات القوى وفي المنازل من الميثان وبدأ استخدامه حاليا في تسيير وسائل النقل .

وتكون ذرات الكربون مع الهدروجين مركبات حلقية بعضها مشبع مثل الهكسان الحلقي أو الديكالين ، وبعضها تحتوي جزيئاته على نواة البنزين وتعرف هذه المركبات الأخيرة باسم المركبات الأروماتية مثل البنزين والطولوين والنفتالين .



وتستخدم بعض هذه المركبات في صنع كثير من المواد الهامة مثل الأدوية والأصباغ والمنظفات الصناعية وغيرها .

وتوجد أغلب الهدروكربونات طبيعيا في زيت البترول كما أن كثيراً منها يحضر بطرق خاصة من الغازات البترولية المشبعة وغير المشبعة . ويمكن أيضًا الحصول عليها بالتفاعل المباشر بين الكربون والهدروجين عند درجات الحرارة العالية .

الاتحاد بالهالوجينات :

لا يتفاعل الكربون مباشرة مع غاز الكلور ولذلك تحضر المركبات الهالوجينية للكربون بتفاعل بعض الهدروكربونات مع غاز الكلور ، ومن أمثلة ذلك تفاعل الكلور مع الميثان لتكوين بعض المركبات الهامة مثل رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم .

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

رابع كلوريد الكربون	الكلوروفوم	كلوريد المثيلين	كلوريد المثيل

ورابع كلوريد الكربون يتكون عند استخدام زيادة من غاز الكلور ، وهو سائل لا لون له ذو رائحة مستساغة ويغلي عند ٧٧° س ، وهو لا يقبل الاشتعال؛ ولذلك يستخدم في إطفاء بعض أنواع الحرائق .

أما الكلوروفوم فهو سائل لا لون له ذو رائحة (إثيرية مستساغة) ويغلي عند ٦١° س، وقد استعمل في التخدير في أثناء العمليات الجراحية .

الاتحاد بالكبريت :

يتحد الكربون بالكبريت مباشرة في الفرن الكهربائي مكونًا ثاني كبريتيد الكربون .

$$C + S_2 \longrightarrow CS_2$$

وثاني كبريتيد الكربون سائل لا لون له ذو رائحة كريهة ، يغلي عند ٤٦° س وهو شديد السمية وسريع الاشتعال ، ومع ذلك فهو يستخدم وسطًا لإذابة كثير من المواد مثل الكبريت والفوسفور والمطاط ، وبعض المواد العضوية الأخرى مثل الدهون .

ويحضر أول كبريتيد الكربون CS بإمرار تيار سريع من ثاني كبريتيد الكربون CS_2 في جهاز تحضير الأوزون ، وهناك بعض مركبات الكربون الأخرى مع الكبريت مثل أوكسي كبريتيد الكربون COS، ورابع كلوريد الثيوكربونيل $CSCl_4$ الذي يحضر بإمرار غاز الكلور في ثاني كبريتيد الكربون عند ٢٠ ْس في وجود آثار من اليود كعامل مساعد.

$$2\,CS_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2\,CSCl_4 + S_2\,Cl_2$$

ورابع كلوريد الثيونيل يفصل بالتقطير البخاري على هيئة سائل له رائحة نفاذة وغير مستساغة ويغلي عند ١٤٩ ْس .

كذلك يعرف مركب الثيوفوسجين $CSCl_2$ وهو يحضر بتأثير خامس كلوريد الفوسفور على ثاني كبريتيد الكربون في أنبوبة مغلقة عند ١٠٠ ْس .

$$CS_2 + PCl_5 \longrightarrow PSCl_3 + CSCl_2$$

وهو سائل أحمر اللون يغلي عند ٧٥,٥ ْس وله رائحة غير مستساغة وهو شديد السمية ويتحلل ببطء في وجود الماء .

الاتحاد بالنتروجين : أهم مركبات الكربون والنتروجين هي السيانيدات مثل سيانيد الصوديوم NaCN، وهي تعد أملاحًا لحمض الهدروسيانيك HCN، ويتحد الكربون بالنتروجين أيضًا لتكوين غاز السيانوجين $C_2\,N_2$، وهو يحضر بتسخين سيانيدات بعض الفلزات الثقيلة مثل سيانيد الفضة إلى درجة الاحمرار ، فينفصل فلز الفضة ويتكون السيانوجين .

$$2\,Ag\,CN \xrightarrow{\Delta} 2Ag + C_2\,N_2$$

والسيانوجين غاز لا لون له، يتحول إلى سائل عند ـ٢١ ْس، وهو شديد السمية.

أما حمض الهدروسيانيك فيحضر بإمرار النشادر على الفحم المسخن إلى ١٠٠ ْس.

$$NH_3 + C \rightleftharpoons HCN + H_2$$

كما يمكن تحضيره بفعل الأحماض في السيانيدات

$$KCN + HCl \longrightarrow KCl + HCN$$

وحمض الهدروسيانيك سائل لا لون له يغلي عند ٢٦ ْ س ، ويتحول إلى مادة صلبة عند ـ ١٥ ْ س ، وهو شديد السمية .

ويكون الكربون أيضًا مع النتروجين مركبات تعرف باسم السيانات "Cyanates" ومن أمثلتها سيانات البوناسيوم التي تتكون عند تفاعل سيانيد البوتاسيوم مع أكسيد الرصاص.

$$KCN + PbO \longrightarrow KCNO + Pb$$

وهي تعد من أملاح حمض السيانيك "Cyanic Acid" HCNO كذلك تعرف الثيوسيانات مثل ثيوسيانات البوتاسيوم التي تتكون بتفاعل الكبريت مع سيانيد البوتاسيوم.

$$KCN + S \longrightarrow KCNS$$

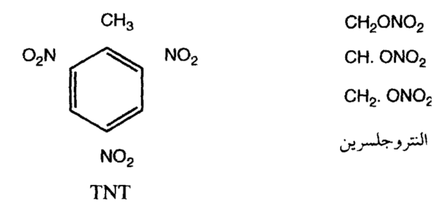
ثيوسيانات البوتاسيوم

وتعد البروتينات من أهم مركبات الكربون مع النتروجين، وهي أحد المكونات الرئيسية في جسم الكائن الحي، وتتميز بجزيئاتها الكبيرة، التي تنتج باتحاد الأحماض الأمينية معًا ، وتتميز جزيئاتها بوجود الرابطة الببتيدية

$$\begin{array}{c} \quad R \qquad\qquad\qquad R \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ -CH-CONH-CH- \end{array}$$

الرابطة الببتيدية

وهناك أيضًا مركبات أخرى تتكون جزيئاتها من الكربون والنتروجين وبعض هذه المركبات مواد شديدة الانفجار مثل النتروجلسرين أو ثلاثي نتروطولوين المعروف باسم «ت. ن. ت» "TNT".



السليكون Silicon (Si)

السـليكون عـنصـرلا فلزي عـدده الذري ١٤ ووزنه الـذري ٢٨,٠٨٦ . ويشـغل السليكون موضعًا هامًـا في كيمياء المركبات غير العضوية والـمعدنية يماثل الدور الذي يلعبه الكربون بالنسبـة لكيمياء المركبات العضوية في مملكـتي النبات والحيوان ، فهو يعد من أكثر العناصر انتشارًا في قشرة الأرض .

ويختلف السليكون عن الكربون لأن الكربون يـكون عددًا كبيرًا من الهدريدات التي تعرف باسم الهدروكربونات كما في زيت الـبترول ، أما السليكون فلا يكون هدريدات لها أهمية خاصة . وأهم مركبات السليكون هو أكسيد السليكون المعروف باسم السليكا SiO_2 ، الذي ينتـشر وجوده فـي قشرة الأرض على هـيئة الرمـل وعلى هيئـة عروق الكوارتز ، كـما يوجد مـتحدًا ببـعض العناصـر الأخرى مثل الصـوديوم والبوتاسـيوم والألومنيوم والمـغنسيوم والزنك على هيئـة سليكات تشترك في تكويـن بعض الصخور والمعادن ، مثل الجرانيت ، والفلسبار والمايكا والطلق .

ويدخل السليكون في صنع بعض أنواع الصلب ، وفي صنع الترانزستورات والخلايا الفوتوفلطية والشمسـية وغيرها ، كما تعد مركبات السليكات مـركبات رئيسية في صنع الزجاج والأسمنت .

تحضير السليكون :

يحضـر السليكون بعـدة طرق، أهمها اخـتزال ثاني أكسـيد السليكون بـواسطة فلز المغنسيوم أو الألومنيوم.

$$2Mg + SiO_2 \longrightarrow Si + 2MgO$$

كذلك يمكن تحضيره بإمرار أبخرة رابع كلوريد السليكون على فلز الصوديوم

$$4Na + SiCl_4 \longrightarrow Si + 4NaCl$$

وعادة ما يكون السليكون الناتج من هذه العمليات على هيئة مسحوق لا بلوري بني اللون ، ولكـن يمكن الحصـول على السليـكون على هيـئة فلز بلوري ، بـبلورة هذا المسحوق من مصهور الفضة .

ويمكن الحصول على السليكون الفلزي أيضًا باختزال ثاني أكسيد السليكون بواسطة الكربون.

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO_2$$

الخواص الفيزيائية للسليكون :

يوضع السليكون ضمن مجموعة اللافلزات بسبب الخاصية الحمضية لأكسيده ، ومع ذلك فهو يشبه الفلزات في كثير من خواصه ، فالسليكون المتبلور له بريق فلزي مثل الحديد ، كما أنه يوصل التيار الكهربائي إلى حد ما ، بالإضافة إلى أنه يكون مركبات تصلدية مع بعض الفلزات مثل الفضة والألومنيوم ، ويمكن إعادة فصله منها على هيئة بلورات .

الخواص الكيميائية للسليكون :

١ ـ التفاعل مع الفلزات :

يكون السليكون إشابات مع بعض الفلزات مثل الحديد والكالسيوم وغيرها ، وتعرف هذه المركبات التصلدية باسم "Silicides" « السيليسيدات » وأهمها الفروسليكون ويتكون باتحاد السليكون مع الحديد لتكوين سيليسيد الحديد FeSi . وينصهر هذا المركب عند ١٤٤٣°س، ويستخدم في صنع الصلب المقاوم للأحماض.

ويتحد السليكون أيضًا بالكالسيوم مكونًا سيليسيدا الكالسيوم $CaSi_2$ كما يتحد أيضًا مع بعض اللافلزات مثل الكربون ، مكونًا سيليسيد الكربون ، وهو يحضر باختزال ثاني أكسيد السليكون بالكربون في الفرن الكهربائي .

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow CSi + 2\,CO$$

ويستخدم سيليسيد الكربون في عمليات الصنفرة باسم «كربورندوم» "Carborundum".

٢ ـ التفاعل مع الهدروجين :

يتكون هدريد السليكون عند تفاعل السليكون مع الهدروجين.

$$Si + 2\,H_2 \rightleftharpoons SiH_4$$

وهذا التفاعل انعكاسي حيث ينحل الهدريد الناتج إلى مكوناته الأصلية بالحرارة ولذلك لا يتكون الهدريد إلا بنسبة قليلة جدًا .

وأفضل طريقة لتحضير هذا الهدريد ، الذي يعرف أيضًا باسم السليكوميثان هي أن يتفاعل سيليسيد المغنسيوم مع حمض الهدروكلوريك.

$$Mg_2\,Si + 4HCl \longrightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

والسيليكوميثان غاز لا لون له سريع الاشتعال ، ويتحول إلى سائل عند تبريده إلى درجة الصفر وتحت ضغط ١٠٠ جو . ويغلي هذا السائل عند ـ ١١٦°س تحت الضغط الجوي المعتاد .

٣ ـ **التفاعل مع الهالوجينات :**

يتكون رابع فلوريد السليكون بتفاعل حمض الهدروفلوريك مع السليكا أو مع السليكات.

$$4HF + SiO_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

وهذا التفاعل انعكاسي، ولهذا تضاف مادة ماصة للماء مثل حمض الكبريتيك لمنع التفاعل العكسي .

ويمكن تكوين رابع فلوريد السليكون بتفاعل السليكون مباشرة مع غاز الفلور.

$$Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$$

ورابع فلوريد السليكون غاز له رائحة نفاذة وهو غير قابل للاشتعال ، ويتحول إلى مادة جامدة تنصهر عند ـ٧٧ °س تحت ضغط ٢ جو متحولة إلى سائل يغلي عند ـ٧٥ °س تحت الضغط، ولكنه يتحول من الحالة الجامدة إلى غاز مباشرة (أي يتسامى) تحت الضغط الجوي المعتاد ، وهو يشبه في ذلك ثاني أكسيد الكربون .

ويتفاعل رابع فلوريد السليكون مع الماء مكونًا حمض السليسوفلوريك H_2SiF_6.

ويتكون رابع كلوريد السليكون بتفاعل السليكون مباشرة مع غاز الكلور .

$$Si + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$$

ويتكون أيضًا في هذا التفاعل عدة مركبات متناظرة هي Si_2Cl_6 ، Si_3Cl_8 ، Si_4Cl_{10}، وهي تمثل مجموعة متناظرة حيث يمثل الفرق بين كل منها بمجموعة $SiCl_2$، وتشبه بذلك المجموعة المتناظرة في حالة عنصر الكربون والتي يصل الفرق بين أفرادها إلى CH_2.

ورابع كلوريد السليكون سائل لا لون له يغلي عند ٥٨ س ويتجمد عند ـ ٨٩ °س، وهو ينحل بالماء إلى حمض السليسيك.

$$SiCl_4 + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{حمض السليسيك}}{H_2SiO_3} + 4HCl$$

ويتكون السليكو كلوروفورم $SiHCl_3$ عندما يتفاعل السليكون مع غاز كلوريد الهدروجين بدلاً من غاز الكلور .

$$Si + 3HCl \longrightarrow SiHCl_3 + H_2$$

وهو سائل يغلي عند ٣٣ °س ويتجمد عند ـ ١٣٤ °س .

ويحضر رابع بروميد السليكون $SiBr_4$ بطريقة مشابهة لطريـقة تحضير الكلوريد ، وهو سائل لا لون له يدخن في الهواء ، ويغلي عند ١٥٢,٨° س .

أما رابع يوديد الـسليكون SiI_4 فيحضر بإمرار بخار اليـود على السليكون المسخن لدرجة الاحمرار .

التفاعل مع الأكسجين :

يحترق السليكون في الهواء مكونًا ثاني أكسيد السليكون (السليكا) SiO_2 ، وهذا الأكسيد ثابت ولا يذوب فـي الماء ولا يتأثر بالأحماض . وتوجد السليكـا في الطبيعة على عدة صور هي :

أ ـ السليكا اللابلورية :

ويمكن الحصول عليهـا بصهر الصورة المتبلورة ، وهي تظهر على هـيئة كتل تشبه الزجاج في مظهرها .

ب ـ السليكا البلورية :

وأهمها الكـوارتز وهي صورة ثابتة في درجات الحـرارة العالية ولكنها تـتحـول عند ٨٧٠° س إلى نوع بلوري آخر يسمي التريديميت وتصل كثافة الكوارتز إلى ٢,٦٥جم/سم^3 .

وهناك صورة متـبلورة أخرى تعرف باسم الكـريستو بالايت، وهي صورة ثـابتة بين درجة حرارة ١٤٧٠°س وبين درجة حرارة انصهارها عند ١٧١٠°س وكثافتها ٢,٣جم/سم^3 .

ولا يذوب ثانـي أكسيـد السليكون فـي الماء ولا في الأحـماض ولكنـه يذوب في القلويات مكونًا السليكات .

حمض السليسيك والسليكات :

يعد ثاني أكسـيد السليكون SiO_2 أنهدريدا لحمض الـسـليسيك وهو لا يذوب في الماء ولكنه يعطي السليكات عند صهره مع الأكاسيد القلوية .

$$SiO_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2SiO_3$$

ويمكن تحضير السليكات أيضًا بتفاعل السليكون مع القلويات

$$Si + 2KOH + H_2O \longrightarrow K_2SiO_3 + 2H_2$$

ويلاحظ أن غاز الهدروجين يتصاعد في هذا التفاعل .

وتعد أملاح السليكات من أملاح حمض السليسيك $SiO_2 \times H_2O$ ولا يوجد هذا الحمض في صورة متبـلورة، ولكنه يوجد على هيئة هلام يحتوي على كـميات متغايرة من المـاء . ويمكـن تحضـير حـمض السليـسيك بـتفـاعل الأحمـاض مثل حـمض الهدروكلوريك مع سليكات الصوديوم .

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightleftharpoons H_2SO_3 + 2NaCl$$

ويمكن فصل حمض السليسيك الناتج عن كلوريد الصوديوم بطريقة الفصل الغشائي أو الديلزة .

وتذوب سليكات الفلزات القلوية في الماء ، ولكن يصعب الحصول عليها على هيئة بلورات من محاليلها ، ومثال ذلك سليكات البوتاسيوم K_2SiO_3 لا يمكن بلورتها من محاليلها حتى بالتبريد البطيء . أما سليكات الصودوم Na_2SiO_3 فيمكن الحصول عليها على هيئة بلورات بتبريد محاليلها تبريداً بطيئًا ، ولكنها تتحول إلى مادة زجاجية بالتبريد السريع .

وتوجد بعض السليكات الأخرى مثل سليكات الكالسيوم $CaSiO_3$، وسليكات الباريوم $BaSiO_3$على هيئة بلورات ، في حين أن بعض السليكات الأخرى ، مثل سليكات الرصاص $PbSiO_3$ توجد على هيئة مادة زجاجية فقط .

وهناك أيضًا بعض السليكات المزدوجة مثل سليكات الكالسيوم والألومنيوم $CaAl_2Si_2O_8$ وهي مادة متبلورة وسليكات الصودوم والألومنيوم $NaAlSi_3O_8$ وهي مادة زجاجية وتعرف باسم مركبات الفلسبار "Felspar" . وأهم مركبات السليكات هي الطلق وهو سليكات المغنسيوم القاعدية$Mg_3(Si_4O_{10}).(OH)_2$ والإسبستوس والبرميوتيت والزيوليت .

البرميوتيت والزيوليت Permutit & Zeolite

البرميوتيت هو سليكات الصوديوم والألومنيوم وهو يحضر صناعيا بصهر الكوارتز والطفل وكربونات الصوديوم ، ثم تفتت الكتلة الزجاجية الناتجة . كذلك يمكن تحضيره بإضافة سليكات الصوديوم إلى محلول ألومينات الصوديوم ، والصيغة العامة للبرميوتيت هي $Na_2O.Al_2O_3.nSiO_2 \times H_2O$،

وهناك أنواع من سليكات الألومنيوم الطبيعية مثل سليكات البوتاسيوم والألومنيوم (الليوسايت) $KAlSi_2O_6$، وسليكات الصوديوم والألومنيوم (أنالسايت) $NaAlSi_2O_6.H_2O$، وهي تعرف باسم مركبات الزيوليت .

وتستخدم مركبات الزيوليت (والبرميوتيت وهو نوع من الزيوليت الصناعي) في عمليات إعذاب أو تحلية المياه ، فهي تزيل أيونات الكالسيوم والمغنسيوم من الماء الملح مكونة سليكات الكالسيوم والألومنيوم . ويمكن إعادة استخدامها بعد غسلها بمحلول كلوريد الصوديوم ثم بالماء .

الزجاج :

الزجاج عبارة عن خليط من السليكات ، وقد يحتوي أيضًا على بعض الفوسفات أو البورات . ويصنع الزجاج بصهر السليكا مع بعض الأكاسيد القاعدية مثل أكاسيد الكالسيوم أو الباريوم، أو الرصاص أو الزنك، أو الألومنيوم أو الصوديوم والبوتاسيوم. ويمكن إضافة بعض الفوسفات أو البورات ، وكذلك أكاسيد الكوبالت أو الكروم أو النحاس وغيرها لتلوين الزجاج .

ويترتب على ذلك أن المركبات الرئيسية التي يتكون منها الزجاج هي سليكات أو ميتاسليكات الصوديوم ، وميتا سليكات الكالسيوم ، $Ca\ SiO_3$، وثنائي سليكات الباريوم $Ba\ Si_2\ O_5$، وميتاسليكات الرصاص $Pb\ SiO_3$ وبعض السليكات المزدوجة مثل $2Na_2\ SiO_3\ .\ 3Ca\ SiO_3$ ، $Na_2\ Si_2\ O_5\ .\ Ba\ SiO_3$.

وعند تبريد كتلة الزجاج المنصهرة تزداد لزوجتها بشكل كبير، وبذلك لا تسنح الفرصة للجزيئات كي تترتب بانتظام على شكل بلورات ، بل يبقى ترتيب هذه الجزيئات عشوائيًا كما في حالة السوائل ، ولذلك يوصف الزجاج بأنه سائل فوق مبرد "Supercooled Solution".

وهذا الترتيب العشوائي لجزيئات الزجاج يجعله شفافًا ولامع السطح وسهل التشكل بالحرارة، ويزيد من قدرته على إذابة الأكاسيد الملونة .

ويصنع الزجاج العادي بصهر الرمل (السليكا) والجير وكربونات الصوديوم معًا عند نحو ١٥٠٠ ° س ، ويعرف هذا النوع من الزجاج باسم **زجاج الصودا** ، وهو رديء المقاومة للحرارة ، وتصنع منه بعض الزجاجات وزجاج النوافذ وغيرها .

وعند إضافة نسبة من أكسيد البورون في أثناء عملية الصهر يتكون نوع من الزجاج يعرف باسم **زجاج البوروسليكات**، ومن أمثلته زجاج « بينا » وزجاج « بايركس » وهذا النوع من الزجاج يقل معامل تمدده بالحرارة؛ ولذلك تصنع منه أدوات المعامل وبعض أواني الطهو وبعض المصابيح الكهربائية وغيرها .

أما إذا أضيف أكسيد الرصاص في أثناء عملية الصهر فإنه ينتج نوع من الزجاج يعرف باسم الزجاج البلوري أو **الكريستال** ، وقد تصل فيه نسبة الرصاص إلى ٦٠ ٪ ويحل فيه البوتاسيوم محل الصوديوم، وهو يتميز بنشر الضوء وعكس الألوان ويزداد تلألؤ هذا النوع من الزجاج إذا أضيف إليه قليل من أكسيد الباريوم في أثناء صنعه .

وهناك أيضًا نوع من الزجاج يعرف باسم **زجاج السليكا** وهو يحتوي على نسبة عالية من السليكا، وله معامل تمدد بالحرارة ضئيل جدا؛ ولذلك لا يتأثر بالتغير في درجة الحرارة، وهو شفاف بالنسبة للأشعة فوق البنفسجية وتصنع منه بعض الأجهزة البصرية.

وهناك أنواع أخرى من الزجاج يدخل في تركيبها أكاسيد التيتانيوم وأكاسيد الزركونيوم ، ويعرف باسم **الزجاج السيراميكي** وهو زجاج شديد الصلابة، ويمكن قطعه وتشغيله مثل الصلب ، وهو يفوق البورسلين في صلابته ، وتصنع منه بعض مرايا المراصد وبعض الأسنان الصناعية وغيرها .

البورسلين :

يصنع البورسلين أو الصيني من الكاولين، وهو عبارة عن سليكات الألومنيوم المهدرتة $Al_2 Si_2 O_7 . 2H_2 O$، وهو طفل أبيض اللون وخال من أكاسيد الحديد .

وتتم عملية الصنع بطحن الطفل مع الكوارتز وقدر كاف من الجير في وجود الماء في طاحونة خاصة تعرف بطاحونة الكرات ، وبعد التخلص من الماء الزائد تصب العجينة الناتجة في قوالب على شكل الأدوات المطلوب صنعها ، ثم تجفف في الهواء وتحرق بعد ذلك عند درجة حرارة عالية تصل إلى نحو ١٣٠٠° س .

ويتم تزجيج الأدوات بعد أن تبرد بتغطية سطحها بطبقة رقيقة من خليط من الطفل والفلسبار وبعض البورات ، ويعاد حرقها عند ١٠٠٠° س تقريبًا . ويمكن رسم بعض الأشكال الزخرفية على سطح الأدوات قبل تزجيجها باستخدام بعض الأكاسيد الملونة ثم تحرق .

وتصنع الأدوات الفخارية العادية باستخدام أنواع من الطفل أقل نقاوة وتنصهر عند درجات حرارة أقل من طفل الصيني ، وهي تزجج بدهان سطحها بإحد مركبات الرصاص لتكوين طبقة لامعة من سليكات الرصاص ، أو بإلقاء الملح في فرن الصهر لتكوين طبقة لامعة من سليكات الصوديوم والألومنيوم .

وتصنع البوارق والطوب الحراري الذي يقاوم الحرارة عند نحو ١٥٠٠° س بطريقة مماثلة،ولكن الطفل المستخدم تكون به نسبة عالية من السليكا والألومنيا وخاليًا من أكاسيد المغنسيوم والكالسيوم والحديد والصوديوم والبوتاسيوم .

الأسمنت :

يحضر الأسمنت من روبة تتكون من خليط من الطفل والحجر الجيري في وجود الماء، ويحرق هذا الخليط في فرن دوار على هيئة أنبوبة طويلة مائلة ، ويخرج الناتج على هيئة كرات صغيرة تعرف باسم « كلنكر » "Clinker" الذي يبرد بعد ذلك بواسطة الهواء ويطحن . ويحتوي الأسمنت على نسبة عالية من سليكات وألومينات الكالسيوم ، ويعتقد أن سليكات ثلاثي الكالسوم $3Ca O. SiO_2$ هي أهم مركبات الأسمنت . وعند خلط الأسمنت بالماء يتحول إلى مادة صلبة خلال عدة ساعات ، وتزيد صلابتها بمرور الوقت .

السليكونات :

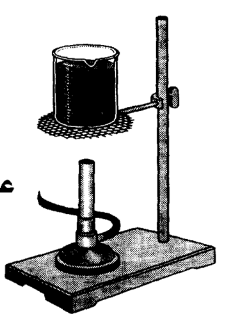
يكون السليكون بعض المركبات العضوية التي تتصل فيها ذرة الكربون بذرة السليكون مباشرة ، ومن أمثلة هذه المركبات بعض بوليمرات السليكونات التي تحضر بالتفاعل المباشر بين مسحوق السليكون وكلوريد المثيل ، ثم يحلل ثنائي كلوريد السليكون الناتج بالماء ويحول إلى البوليمر المطلوب .

$$2CH_3Cl + Si \longrightarrow Cl\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}Cl \longrightarrow HO\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}OH \longrightarrow \left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]$$

ثنائي مثيل كلوريد السليكون　　　　　　بوليمر السليكون

وهناك ثلاثة أنواع من السليكونات منها سوائل تتكون جزيئاتها من سلاسل مستقيمة، ومنها راتينجات شبكية التركيب .

وتستعمل بعض هذه السليكونات في عمليات الصقل والتشحيم وهي تتميز بمقاومتها للحرارة والماء ، كما تحضر منها مواد مطاطية ذات مرونة عالية تقاوم القطع والتمزق.



الباب السادس عشر

عناصر المجموعة الثالثة الرئيسية في الجدول الدروي

تتكون عناصر المجموعة ٣ أ في الجدول الدوري من العناصر التالية:
البورون (B) والألومنيوم (Al) والجاليوم (Ga) والأنديوم (In) والثاليوم (Tl).

ويوضح الجدول التالي (١٦-١) الترتيب الإلكتروني لذرات هذه العناصر:

جدول (١٦ - ١)

العنصر	Z	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P	4d	4F	5S	5P	5d	6S	6P
B	5	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	13	2	2	6	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1	-	-	-	-	-	-	-
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	1	-	-	-
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1

وأهم عناصر هذه الـمجموعة هو البـورون والألومنيوم ، وتتميـز ذرات عناصر هذه المجـموعة بوجـود إلكترونات فـي أوربتال (S) والكـتـرون واحد فـي أورتبـال (P) الخارجي، وبذلك تصبح هذه العناصر ثلاثية التكافؤ .

ويمكن تلخيص الخواص الفيزيائية لعناصر هذه المجموعة في الجدول التالي (١٦-٢):

جدول (١٦ - ٢)

الخواص الفيزيائية	B	Al	Ga	In	Tl
درجة الانصهار (° س)	٢٣٠٠	٦٥٩	٣٠	١٥٥	٣٠٤
درجة الغليان (° س)	٢٥٥٠	٢٥٠٠	٢٠٧٠	٢١٠٠	١٤٥٧
نصف قطر الذرة (pm)	٨٠	١٢٥	١٢٥	١٥٠	١٥٥
نصف قطر الأيون M^{3+}(pm)	--	٥٢	٦٢	٨١	٩٥
طاقة التأين (KJ/ mol)					
الأول	٨٠١	٥٧٩	٥٧٩	٥٦٠	٥٨٩
الثاني	٢٤٢٢	١٨١٤	١٩٦٨	١٨١٤	١٩٥٩
الثالث	٣٦٥٧	٢٧٤٠	٢٩٥٣	٢٦٩٢	٢٨٦٦

ويلاحظ من الجدول السابق صـغر حجم ذرة البورون (B) ، ويفسر هـذا اختلاف خواص البـورون عن بقية عـناصر هذه المـجموعة ، ومـثال ذلك أن البورون يـتصف بخواص فلزية، على حين أن العناصر الأخرى تتصف بخواصها اللافلزية .

كذلك يلاحظ أن نصف قطر الذرة في هذه المجمـوعة من الألومنيوم إلى الثاليوم ، لا يزداد بصورة منتظمة أو كبيرة ، ويرجع ذلك إلى التركيب الإلكتروني لهذه الذرات ، وليس لهذه العناصر أية قابلية لتكوين أنيونات بسيطة .

وأهم حالـة أكسدة لهـذه العناصر ٣ كـما هو واضح من تـرتيب اللإلكتـرونات في الغلاف الخارجي لذراتها، ويتضح من قيم طاقة التأين أن أعلاها هي طاقة تأين البورون الثالثة (٣٦٥٧ KJ/ mol)، مما يفسر صعوبة وجود البورون في حالة أكسدة ثلاثية .

وأغلب مركبات البورون مركبات تساهميـة، في حين أن بقية عناصر هذه المجموعة يمكـن أن تكون روابط تـساهمـية أو أيـونية، يـضاف إلى ذلـك أن عناصـر الجالـيوم والأنديوم والثالـيوم يمكن أن توجد في حـالة أكسدة أحادية ، وتزداد درجـة ثبات هذه الحالة كلمـا انتقلنا في المجـموعة من أعلى إلى أسفل فـي الجدول الدوري ، وبذلك تشبه مركبات عنصر الثاليوم مركبات عناصر المجموعة الأولى أ إلى حد كبير .

وتزداد قلوية أكاسيد عناصر هذه المجموعة كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في الجدول الدوري ، ولذلك فإن أكاسيد البورون (B_2O_3) تعد أكاسيد حمضية ، وحتى هدروكسيد البورون ($B(OH)_3$) يكتب على هيئة حمض H_3BO_3 نظراً لخواصه الحمضية .

أما أكاسيد الألومنيوم والجاليوم (Al_2O_3 ، Ga_2O_3) فتعد أكاسيد مترددة الخواص، ولكن أكسيد الأنديوم (In_2O_3) وأكسيد الثاليوم (Tl_2O_3) فهي أكاسيد قلوية خالصة .

وأحد الخصائص الأخرى التي ينفرد بها عنصر البورون ، أن كلوريد البورون (BCl_2) لا يوجد في صورته البسيطة هذه ولكنه يوجد على هيئة B_2Cl_4 وعادة ما يكتب على الصورة التالية $Cl_2B - BCl_2$.

ونظراً لأهمية كل من البورون والألومنيوم من الناحية الصناعية فإننا سنتناول كلا منهما على حدة لتوضيح هذه الأهمية .

البورون (B) Boron

يكون البورون نحو ٣ × ١٠^-٤ ٪ من القشرة الأرضية، ولكنه لا يوجد في صورة منفردة في الطبيعة . وأهم الخامات التي تحتوي على البورون هي البورات التي تعرف باسم « كيرنايت » Kernite ($Na_2B_4O_7 . 4H_2O$).

والبوراكس	Borax	($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$)
والكوليمانايت	Colemanite	($Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$)
واليوليكسايت	Ulexite	($NaCaB_5O_9 . 8H_2O$)

ويمكن الحصول على البورون المتبلور النقي باختزال بروميد البورون بالهدروجين في وجود التنجستن الساخن عند ١٥٠٠ ° س طبقًا للمعادلة التالية :

$$2\,BBr_3\,(g) + 3H_2\,(g) \xrightarrow[1500^\circ]{W} 2B(s) + 6HBr(g)$$

والبورون المحضر بهذه الطريقة أسود اللون وله بريق فلزي، ويوجد البورون المتبلور في ثلاث صور مختلفة .

وهناك طريقة أخرى لتحضير البورون الفلزي وذلك بتسخين رباعي فلوروبورات البوتاسيوم مع فلز الصوديوم.

$$KBF_4 + 3Na \longrightarrow KF + 3NaF + B$$

رباعي فلوروبورات البوتاسيوم

والبورون الناتج من هذا التفاعل يكون على هيئة بلورات شديدة اللمعان ولها صلابة تشبه صلابة الألماس .

ومن أهم خواص البورون أنه يتحد مع الكربون مكونًا مركبًا يعرف باسم كربيد البورون Boron Carbide (CB_4) وهو شديد الصلابة، ويستخدم في تلميع وصقل المواد.

كذلك يتحد البورون مع النتروجين مكونًا نتريد البورون Boron Nitride (BN) وهو يشبه الألماس في مظهره .

ويتحد البورون مع المغنسيوم ليعطي مركبًا على شكل سبيكة تعرف باسم بوريد المغنسيوم Magnesium Boride (Mg_3B_2) وهي تتحد مع الماء بطريقة مماثلة لتفاعل الماء مع العناصر القلوية والقلوية الأرضية مع اختلاف واحد وهو تكوين مركبات أكثر تعقيدًا مثل هدريد البورون (BH_3) أو (B_2H_6).

$$Mg_3B_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + B_2H_6\,(g)$$

ويعرف الهـدريد الناتج (B_2H_6) باسم البـورين Borane وهو غاز فـي درجات الحرارة العادية .

ومن أهم استخدامات البورون استعماله في صناعة أنواع من الزجاج المقاوم للحرارة مثل زجاج « البايركس » ، وهو يحتـوي على نحو ١٢ ٪ من أكسيد البورون B_2O_3، ويستخدم البـورون في صناعة الأطباق والمعدات المطلـية بالميناء Enamel، كـمـا يستخدم في عمليات اللحام وكعامل مساعد في صناعة البتروكيميائيات .

الألومنيوم Aluminium (Al)
والجاليوم Gallium (Ga)

يتشابه كل من الألومنيوم والجاليوم في خواصهما عندما يكونان في حالة الأكسدة الثلاثية . ولا يوجد الألومنيوم في حالة الأكسدة الأحادية (+١) ، ولكن الجاليوم له مركبات عديدة يكون فيها رقم أكسدته (+١) ، وبخاصة في المذيبات اللامائية ، وفي الحالة الصلبة . ويشبه الجاليوم عند وجوده في حالة الأكسدة الأحادية (+١) كلا من الأنديوم والثاليوم .

ويتحد كل من الألومنيوم والجاليوم مع الهالوجينات لتكوين هاليدات ، ولكن هذه الهاليدات تتكون بطريقة أفضل وأبسط عند تفاعل كل من الألومنيوم أو الجاليوم مع غاز كلوريد الهدروجين أو مع غاز بروميد الهدروجين .

$$2Al\ (s) + 6HCl\ (g) \xrightarrow{100^\circ} 2AlCl_3\ (s) + 3H_2\ (g)$$

ويمكن تحضير هاليدات الجاليوم التي يكون فيها الجاليوم أحادي التكافؤ أو ثنائي التكافؤ ، بتسخين هاليدات الجاليوم ثلاثية التكافؤ مع الجاليوم نفسه .

$$2\ GaX_3 + Ga \longrightarrow 3GaX_2$$
$$(X = Cl, Br, I\ ,\ \text{but not } F)$$

ونظراً لصغر حجم أيون الفلور فإن ثالث فلوريد الألومنيوم (AlF_3) ، وثالث فلوريد الجاليوم (GaF_3) يوجدان في حالتهما الصلبة ، وينصهران عند درجات حرارة عالية نسبيا، ولذلك يصعب إذابتهما في المذيبات ، حتى في المذيبات القطبية .

وبالرغم من ذلك فإن كلا من (AlF_3) ، (GaF_3) ، يكونان أملاحًا من النوع $Na_3\ AlF_6$ ، $Na_3\ GaF_6$ وجدير بالذكر أن إحدى الطرق المستخدمة لتحضير الألومنيوم صناعيًا وهي الطريقة التي اقترحها العالم شارلز هول عام ١٨٨٦ ، تعتمد على التحليل الكهربائي لمصهور الملح ($Na_3\ AlF_6$) الذي يعرف باسم «الكرايوليت»، بين قطبين من الكربون .

ويستخدم الألومنيوم في صنع الكابلات الكهربائية وفي صنع الطائرات ، كما تستخدم بعض سبائكه مع الفلزات الأخرى في كثير من الصناعات العسكرية والمدنية .

الإنديوم Indium (In)
والثاليوم Thalium (Tl)

أهم مركبات هذين العنصرين هي الهاليدات أحادية التكافؤ (InX)، (TlX) حيث تمثل X كلاً من الكلور والبروم واليود. أما بالنسبة للفلور فلا يعرف إلا فلوريد الثاليوم فقط (TlF).

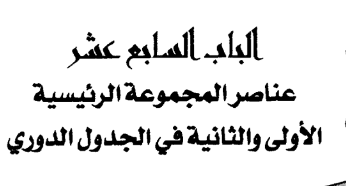
وتقع أهمية هذه الهاليدات في أن لها استخدامات عديدة كما أن خواصها تتغير تبعاً لتغير ظروف الضغط ودرجة الحرارة. فعند الظروف العادية يعمل هاليد الثاليوم أحادي التكافؤ (TlX)، كعازل كهربائي، ولكنه يتحول إلى موصل للكهرباء عند الضغط العالي، ولكن توصيله للكهرباء يقل بارتفاع درجة الحرارة.

وجدير بالذكر أن ثلاثي يوديد الثاليوم (TlI_3) لا يعد فيه الثاليوم ثلاثي التكافؤ، فقد اثبتت الدراسات التي أجريت على هذه المادة أنه يوديد أحادي التكافؤ لأنه يحتوي على أيون ثلاثي اليوديد (I^{3-})، وهو أيون أحادي التكافؤ، ولذلك فإن هذا المركب يتكون في محلول من خليط من (Tl^{3+}) و (I^-) حيث يقوم (Tl^{3+}) بأكسدة أيون اليوديد (I^-).

وهناك سلسلة معروفة من هاليدات كل من الجاليوم، والأنديوم، والثاليوم تكون فيها أيوناتها ذات تكافؤ ١+، + ٢ وهي تتواجد بعضها مع بعض، حيث ثبت أن ثنائي كلوريد الجاليوم ($GaCl_2$) هو في الحقيقة خليط تركيبه كما يلي:

Ga (I) [GA (III) Cl_4]





الباب السابع عشر
عناصر المجموعة الرئيسية الأولى والثانية في الجدول الدوري

تسمى عناصر المجموعة الرئيسية الأولى وهي الليثيوم (Li) ، والصوديوم (Na) ، والبوتاسيوم (K)، والروبيديوم (Rb)، والسيزيوم (Cs) باسم الفلزات القلوية Alkali Metals، وتسمى عناصر المجموعة الرئيسية الثانية باسم الفلزات القلوية الأرضية Alkaline Earth Metals مثل البريليوم (Be)، والمغنسيوم (Mg)، والكالسيوم (Ca)، والاسترونشيوم (Sr)، والباريوم (Ba).

الخواص الفيزيائية :

تتصف هذه العناصر بخواصها الفلزية ، فهي موصلة جيدة للحرارة والكهرباء ، كما أن لسطوحها المحضرة حديثًا بريقًا ولمعانًا واضحًا .

كذلك تعطى هذه العناصر في تفاعلاتها الكيميائية كاتيونات لها تركيب إلكتروني مشابه لتركيب الغازات الخاملة التي تليها في نفس الدورة في الجدول الدوري للعناصر، فتعطى عناصر المجموعة الأولى كاتيونات أحادية الشحنة مثل (Li^+)، (Na^+)، (K^+)، (Rb^+)، (Cs^+) ، على حين تعطى عناصر المجموعة الثانية كاتيونات ثنائية الشحنة (+٢) ، مثل (Be^{2+})، (Mg^{2+})، (Ca^{2+})، (Sr^{2+})، (Ba^{2+}).

ويبين جدول (١٧-١) بعض الخواص الفيزيائية لفلزات المجموعة الأولى كما يبين جدول (١٧-٢) بعض الخواص الفيزيائية لفلزات المجموعة الرئيسية الثانية، ويتضح من هذين الجدولين أن نصف قطر الذرة يقل كلما انتقلنا من عناصر المجموعة الأولى إلى الثانية في الدورة الواحدة في الجدول الدوري ، ومثال ذلك أن $Na > Mg$ ، على حين يزداد نصف قطر

جدول(١٧-١) الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الأولى

الخــــــواص	العنـــــاصر				
	$_{3}Li$	$_{11}Na$	$_{19}K$	$_{37}Rb$	$_{55}Cs$
الكتلة الذرية	٦,٩٤	٢٢,٩٩	٣٩,١٠	٨٥,٤٧	١٣٢,٩١
التركيب الإلكتروني الخارجي	$2S^1$	$3S^1$	$4S^1$	$5S^1$	$6S^1$
نصف قطر الذرة	٠,١٥٢	٠,١٨٦ر	٠,٢٣١	٠,٢٤٤	٠,٢٦٢
طاقة التأين (كيلو جول/ مول)	٥٢٠	٤٩٦	٤١٩	٤٠٣	٣٧٦
الكثافة (جم/ سم³)	٠,٥٣٤	٠,٩٧١	٠,٨٦٢	١,٥٣	١,٨٧
درجة الانصهار (°س)	١٨٦	٩٨	٦٤	٣٩	٢٨
درجة الغليان (°س)	١٣٢٦	٨٨٩	٧٧٤	٦٨٨	٦٩٠
لون اللهب	أحمر	أصفر	بنفسجي	أرجواني	أزرق
الطيف الذري (نانومتر)	٦٧٠,٨	٥٨٩,٦	٧٦٦,٥	٧٨٠,٠	٨٥٢,١
الخطوط الطيفية الواضحة	٦١٠,٤	٥٨٩,٠	٤٠٤,٤	٤٢٠,٢	٤٥٥,٥

جدول(١٧-٢) الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية

الخــــــواص	العنـــــاصر				
	$_{4}Be$	$_{12}Mg$	$_{20}Ca$	$_{38}Sr$	$_{56}Ba$
الكتلة الذرية	٩,٠١	٢٤,٣٠	٤٠,٠٨	٨٧,٦٢	١٣٧,٣٣
التركيب الإلكتروني الخارجي	$2S^2$	$3S^2$	$4S^2$	$5S^2$	$6S^2$
نصف قطر الذرة	٠,١١١	٠,١٦٠	٠,١٩٧	٠,٢١٥	٠,٢١٧
طاقة التأين (كيلو جول/ مول)	٩٠٠	٧٣٨	٥٩٠	٥٥٠	٥٠٣
الكثافة (جم/ سم٣)	١,٨٥	١,٧٤	١,٥٥	٢,٦٠	٣,٥١
درجة الانصهار (°س)	١٢٨٣	٦٥٠	٨٤٥	٧٧٠	٧٢٥
درجة الغليان (°س)	٢٩٧٠	١١٢٠	١٤٢٠	١٣٨٠	١٦٤٠
لون اللهب	—	—	أحمر	قرمزي	أخضر

الذرة إذا انتقلنا في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل كما سبق ذكره في باب الجدول الدوري للعناصر .

ونظرًا لأن طاقة تأين الفلز تتناسب تناسبًا عكسيا مع نصف قطر ذرته فإننا نجد أن طاقة تأين الذرة الكبيرة للفلز أقل منها بالنسبة للذرة الصغيرة ، ويفسر سلوك نصف القطر الذري أفقيا سر ارتفاع كثافة فلزات المجموعة الثانية عن كثافة فلزات المجموعة الأولى ، ومثال ذلك أن كثافة المغنسيوم ١,٧٤ حجم/ سم٣ على حين أن كثافة الصوديوم وهو في نفس الدورة في الجدول الدوري تساوي ٩٧١, ٠ جم/ سم٣.

ويؤثر التسخين على مركبات الفلزات القلوية في لهب بنزن ، ويعطى لها ألوانًا مميزة؛ لأن ذلك يتسبب في إثارة الإلكترون الخارجي في ذراتها ويدفعه إلى الانتقال إلى مدارات ذات طاقة أكبر ، وعند عودته إلى مستويات طاقة أقل يظهر الفرق في الطاقة بين هذين المستويين في صورة ضوء مرئى . ويحدث نفس الشيء بالنسبة لعناصر الفلزات القلوية الأرضية ومركباتها ، ويبين جدول (١٧-١) وجدول (١٧-٢) اللون المميز لمركبات هذه الفلزات في اللهب .

الخواص الكيميائية :

يوضح جدول (١٧-٣) الخواص الكيميائية لفلزات المجموعة الأولى والثانية . ومن المعروف أن أغلب فلزات هاتين المجموعتين شديدة النشاط الكيميائي؛ ولهذا السبب فهي تحفظ عادة في أوساط غير مائية مثل الكيروسين لتجنب مخاطر اتحادها المباشر بأكسجين الجو أو ببخار الماء . ويعد كل من البريليوم والمغنسيوم أقل هذه العناصر نشاطًا ، كما يعد البريليوم أقلها فلزية؛ ولذلك فهو أقلها تفاعلاً مع الماء أو مع الأكسجين أو اللافلزات.

مثال : اكتب المعادلات المتزنة التي توضح التفاعلات التالية :

أ ـ الصوديوم والهدروجين　　ب ـ الباريوم والأكسجين

جـ ـ الليثيوم مع الماء　　د ـ الليثيوم مع النتروجين

الحل :

أ ـ $2Na (s) + H_2 (g) \longrightarrow 2 NaH (s)$

ب ـ $2Ba (s) + O_2 (g) \longrightarrow 2 BaO (s)$

$Ba (s) + O_2 (g) \longrightarrow BaO_2 (s)$

جـ ـ $2Li(s) + 2H_2O \longrightarrow 2Li (aq) + 2OH(Aq) + H_2 (g)$

د ـ $6Li (s) + N_2 (g) \longrightarrow 2 Li_3N(s)$

جدول (١٧-٣)

تفاعلات الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية

الفلز *	المادة المتفاعلة	الناتج
المجموعة الأولى		
كل الفلزات	الهدروجين	MH
كل الفلزات	الهالوجينات	MX
الليثيوم Li	النتروجين	M_3N
كل الفلزات	الكبريت	M_2S
الليثيوم Li	الأكجسين	M_2O
الصوديوم Na	الأكسجين	M_2O_2
Cs ، Rb ،K	الأكسجين	MO_2
كل الفلزات	الماء	M^+OH^-, H_2
المجموعة الثانية		
Ba ، Sr ، Ca	الهدروجين	MH_2
كل الفلزات	الهالوجينات	MX_2
Ba ،Sr ،Ca ،Mg	النتروجين	M_3N_2
Ba ،Sr ،Ca ،Mg	الكبريت	MS
Ba ،Sr ،Ca ،Mg, Be	الأكسجين	MO
Ba	الأكسجين	MO_2
Ba ،Sr ،Ca	الماء	M^+OH^-, H_2
Mg	الماء	MO , H_2

* M = الفلز

تفاعلات فلزات المجموعة الأولى والثانية مع الهدروجين :

تتكـون الهدريـدات عند تفـاعل الفلزات الـقلوية والـفلزات القلـوية الأرضيـة مع الهدروجـين مثل ($Na^+ H^-$)، وأغلب هذه الهدريدات مواد صلبـة بيضاء اللون ويطلق عليهـا أحيانًا اسم هدريدات ملـحية "Saline hydrides" لتشـابهها الشديـد بالملح NaCl رغم اختلافها عنه في تفاعلاتها ، وعلى سبيل المثال يتفاعل هدريد الصوديوم، وهدريد الكالسيوم مع الماء مع انطلاق غاز الهدروجين

$$NaH(s) + H_2O \longrightarrow H_2(g) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$CaH_2(s) + 2H_2O \longrightarrow 2H_2(g) + Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

وتعد هدريدات الفلزات مصدراً لإنتاج غاز الهدروجين حيث إن تفاعل الفلزات السابقة مع الماء يكون شديداً، وقد يشتعل فيه غاز الهدروجين الناتج طبقًا للمعادلة التالية :

$$2Na(s) + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+(aq) + 2OH(aq) + H_2(g)$$

والسبب في اشتعال غاز الهدروجين هو أن تفاعل الفلز مع الماء يصحبه انطلاق قدر كـبير من الحرارة يـؤدي إلى هذا الاشتعـال . وينطبق ذلك أيـضًا على تفـاعل فلزات المجموعة الثانية ، خاصة Ca، Sr، Ba.

$$Ca(s) + 2H_2O \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$$

وفي الوقت الذي لا يتفاعل فـيه البريليوم مع الماء؛ نجد أن المغنسـيوم يتفاعل مع الماء الساخن ببطء شديد، ولكنه يتفاعل مع تجار الماء مكونًا الأكسيد.

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

ويلاحظ أن غاز الهدروجين الناتج في هذا التفاعل يشتعل أيضًا ، وقد اكتشف ذلك بطريق الصدفة، حيـث لوحظ أن إطفاء حريق المغنسيوم بالمـاء زادها اشتعالا؛ ولذلك يجب إطفاء حريق المغنسيوم بالرمل الجاف .

مثال: احسب حجم غاز الهدروجيـن الناتج عند ٢٠° س وضغط ٧٥ مم زئبق عند تفاعل الماء مع كل من :

أ - جرام واحد من فلز الكالسيوم.

ب - جرام واحد من هدريد الكالسيوم.

الحل: أ - من المعادلة $Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$

∴ عدد مولات الهدروجين =

= ١ حجم كالسيوم × واحد مول كالسيوم × واحد مول هدروجين
٤٠ واحد مول كالسيوم

= ٠,٠٢٥ مول

وحجم الهدروجين = $\frac{٠,٠٢٥ \times ٠,٠٨٢١ \times ٢٩٣}{٧٥٠ / ٧٦٠}$ = ٠,٦٠٩ لتر

ب - من المعادلة $CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2 + Ca(OH)_2$

يتضح أن واحد مول من الكالسيوم يعطي ٢ مول من الهدروجين

∴ عدد مولات الهدروجين الناتجة من واحد جرام كالسيوم

= واحد مول CaH_2 × ٢ مول هدروجين = ٠,٠٤٧٥ مول
42 . 10 g واحد مول CaH_2

∴ حجم غاز الهدروجين = $\frac{٠,٠٤٧٥ \times ٠,٠٨٢١ \times ٢٩٣}{٧٥٠ / ٧٦٠}$ = ١,١٦ لتر

ويلاحظ أن حجم غاز الهدروجين الناتج من تفاعل جرام من هدريد الكالسيوم يساوي ضعف حجم الهدروجين الناتج من تفاعل جرام كالسيوم مع الماء تقريبًا .

تفاعلات فلزات المجموعة الأولى والثانية مع الأكسجين :

يتبين من جدول(١٧ - ٣) أن هناك عدة احتمالات عند تفاعل فلز من المجموعة الرئيسية الأولى أو الثانية ، مع الأكسجين، فقد يتكون أكسيدا عاديا أو يتكون فوق أكسيد أو أكسيدًا فائقًا (سوبر أكسيد) .

الأكاسيد :

إذا اعتبرنا (M) ممثلة لذرة الفلز ، نجد أن أكاسيد فلزات المجموعة الأولى هي (M_2O) لتعطى ($2M^+$ ، O^{2-}) على حين تمثل أكاسيد فلزات المجموعة الثانية بالرمز (MO) لتعطى (M^{2+} ، O^{2-}) .

ويعد فلز الليثيوم هو الفلز الوحيد في المجموعة الأولى الذي يكون أكسيدا عاديا بكميات جيدة عند اتحاده بالأكسجين على حين أن بقية أكاسيد هذه المجموعة مثل Na_2O ، K_2O ، Rb_2O ، Cs_2O، يجب تحضيرها بأسلوب آخر غير الاتحاد المباشر بالأكسجين . أما فلزات المجموعة الثانية فهي تتحد مع الأكسجين مباشرة لتعطى أكاسيدها العادية مثل CaO ، SrO، ويلاحظ أن كلا من أكسيد البريليوم BeO،

وأكسيد المـغنسيوم MgO يحتاج تحضيرهما إلى تسـخين الفلز بشدة مع الأكسجين، ويتفاعـل البريليوم مع الأكسـجين بشدة، وقد يشـتعل عند وجود بخار المـاء في الجو المحيط بالتفاعل، وعادة ما يتكون منه خليط من الأكسيد العادي BaOوفوق الأكسيد BaO_2.

فوق الأكاسيد Peroxides:

تحتوي هذه الـمركبات على أيون فوق الأكـسيد (O_2^{2-}) ، وأهمهـا فوق أكسـيد الصـوديوم Na_2O_2، وفوق أكسيـد الباريوم (BaO_2)، وهي تتفاعل بـشدة مع الماء مكونة فوق أكسيد الّهدروجين.

$$Na_2O_2(s)+2H_2O \longrightarrow 2Na^+(aq)+2OH^-(aq)+H_2O_2(aq)$$
$$BaO_2(s)+2H_2O \longrightarrow Ba^{2+}(aq)+2OH^-(aq)+H_2O_2(aq)$$

ويستخدم كل من فوق أكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الباريوم تجاريا لقصر الألوان.

الأكاسيد الفائقة Superoxides:

تحتوي هذه المركبات على أيون الأكسيد الفائق (O_2^-) وأهم هذه المركبات سوبر أكسيد البوتاسيوم (أكسيد البوتاسيوم الفائق) (KO_2) الذي يتكون نتيجة للتفاعل التالي:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

ويحدث هذا التفاعـل برش الفلز مع الهواء على هيئة رذاذ ، ويتفـاعل هذا الأكسيد الفائق مع الماء (مع بخار الماء) مكونًا هدروكسيد البوتاسيوم والأكسجين.

$$4KO_2(s) + 2H_2O(g) \longrightarrow 3O_2(g) + 4KOH(s)$$

وتستـخدم هذه التفاعـلات في التخلص من أي زيـادة من ثاني أكسيـد الكربون في الجو حيث يتفاعل هذا الغاز مع هدروكسيد البوتاسيوم مكونًا بيكربونات البوتاسيوم.

$$KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow KHCO_3(s)$$

مثال:

أ ـ اكتب مركبات: (i) هدريد الاسترونشيوم.

(ii) فوق أكسيد الراديوم.

(iii) سوبر أكسيد السيزيوم.

ب ـ اكتب معادلات تكوين هذه المركبات.

جـ ـ اكتب المعادلات التي توضح تفاعل الماء مع كل من هدريد الاسترونشوم وفوق أكسيد الراديوم وتفاعل بخار الماء مع سوبر أكسيد السيزيوم .

الحل :

أ ـ (i) SrH_2 (Sr^{2+} ، H^-)

(ii) $Ra\,O_2$ (Ra^{2+} ، $O_2{}^{2-}$)

(iii) $Cs\,O_2$ (Cs^+ ، $O_2{}^-$)

ب ـ

$$Sr\,(s) + H_2\,(g) \longrightarrow SrH_2\,(s)$$

$$Ra\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow RaO_2\,(s)$$

$$Cs\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow CsO_2\,(s)$$

جـ ـ

$$SrH_2\,(s) + 2H_2\,O \longrightarrow 2H_2\,(g) + Sr^{2+}\,(aq) + 2OH^-\,(aq)$$

$$Ra\,O_2\,(s) + 2H_2\,O \longrightarrow Ra^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2\,O_2\,(aq)$$

$$4Cs_2\,O_2\,(s) + 2H_2\,O(g) \longrightarrow 3O_2\,(g) + 4CsOH(s)$$

تحضير فلز الصوديوم .

نظرًا للنشاط الكيميائي الزائد لفلزات المجموعات الرئيسية الأولى والثانية فإن تحضير هذه الفلزات يمثل كثيراً من الصعوبات، وعادة ما يتم تحضيرها بالتحليل الكهربائي لبعض مركباتها، حيث تستخدم الطاقة الكهربائية لأحداث تفاعل كيميائي. ويحضر فلز الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم ، وغالبًا ما يضاف إليه قليل من كلوريد الكالسيوم لتقليل درجة حرارة انصهار الملح .

وتتكون الخلية المستخدمة في التحليل الكهربائي من قطبين: أحدهما من الحديد والآخر من الكربون ، وتستخدم بطارية لتزويد الخلية بالتيار المستمر . ويحدث اختزال لأيونات الصوديوم عند الكاثود وهو من الحديد ، ويتحول بذلك إلى فلز الصوديوم ، على حين تتأكسد أيونات الكلوريد عند الأنود، وهو من الكربون ، وتتحول إلى غاز الكلور ، ويمكن تمثيل هذه التفاعلات التي تحدث كما يلي :

عند الكاثود $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$

عند الأنود $2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$

ويصبح التفاعل الكلي للخلية كما يلي :

$$2NaCl(l) \longrightarrow 2Na\ (l) + Cl_2\ (g)$$

وتعمل هذه الخلية عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا (نحو ٦٠٠ ° س) للمحافظة على كلوريد الصوديوم في حالته المنصهرة .

مثال: يحضر فلز المغنسيوم من ماء البحر الذي يصل تركيزه فيه إلى نحو ٠,٠٥٢ مول/لتر ، ويترسب على هيئة هدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ بمعاملة ماء البحر بمحلول هدروكسيد الكالسيوم ، ثم يعالج الراسب بحمض الهدروكلوريك لتحويله إلى كلوريد مغنسيوم . ويحضر فلز المغنسيوم بعد ذلك بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد المغنسيوم بطريقة مشابهة لتحضير فلز الصوديوم .

أ ـ اكتب المعادلة المتزنة التي توضح التحليل الكهربائي لكلوريد المغنسيوم .

ب ـ احسب حجم ماء البحراللازم كي يعطي بعد التحليل الكهربائي لكلوريد المغنسيوم واحد كيلو جرام من فلز المغنسيوم .

الحل:

أ ـ $$Mg\ Cl_2\ (l) \longrightarrow Mg\ (l) + Cl_2\ (g)$$

ب ـ حجم ماء البحر

$$= ١٠٠٠\ \text{جم}\ Mg \times \frac{\text{مول}\ Mg}{24.3gMg} \times \frac{\text{١ لتر ماء بحر}}{\text{٠,٠٥٢ مول}\ Mg}$$

= ٧٩١ لتر

بعض المركبات الهامة لفلزات المجموعة الرئيسية الأولى والثانية :

تعتبر مركبات فلزات المجموعة الأولى والثانية من أهم المركبات المستخدمة في معامل الكيمياء، كما تلعب بعض مركبات الصوديوم والكالسيوم دورا هاما في عديد من العمليات الصناعية ، وأهم هذه المركبات ما يلي :

مركبات الصوديوم :

كلوريد الصوديوم: NaCl يحصل عليه بتبخير ماء البحر أو من بعض رواسب الملح. وملح الطعام المحضر بهذه الطريقة غالبًا ما يحتوي على بعض الشوائب مثل كلوريد المغنسيوم وكلوريد الكالسيوم، وكلاهما موجودان في ملح الطعام العادي.

وكثيرًا ما يضاف نحو ٠,٠١٪ من يوديد البوتاسيوم لملح الطعام للمساعدة على تقليل فرصة الإصابة بأمراض الغدة الدرقية الناتجة عن نقص اليود في الطعام .

هدروكسيد الصوديوم : NaOH يعد مركب هدروكسيد الصوديوم من أكثر المواد الكيميائية استخدامًا في كثير من الصناعات مثل صناعة الصابون ، وصناعة الورق والنسيج ، وصناعة الألومنيوم ، كما يستخدم في عمليات التحليل بالمعامل . ويسبب هدروكسيد الصوديوم تآكل الجلد والملابس؛ ولهذا يسمى أحيانًا بالصودا الكاوية "Caustic Soda" ، وهو يتفاعل بسهولة مع ثاني أكسيد الكربون الموجود بالجو مكونًا كربونات الصوديوم والماء .

$$2NaOH\ (aq) + CO_2\ (g) \longrightarrow H_2O + Na_2CO_3\ (aq)$$

كربونات الصوديوم : Na_2CO_3 تسمى كربونات الصوديوم اللامائية باسم رماد الصودا "Soda Ash" لأنها كانت تنتج مع الرماد المتخلف من طريقة تصنيعها فيما مضى، وأهم مركبات الكربونات المحتوية على ماء التبلور هي $Na_2CO_3 . 10H_2O$ وتعرف باسم صودا الغسيل . ويستخدم رماد الصودا في صناعة الزجاج وصناعة الورق والصابون وغيرها ، كما تستخدم صودا الغسيل بدلاً من الفوسفات في صنع المنظفات الصناعية للتقليل من أثر الفوسفات الملوث للمجاري المائية الطبيعية وللبيئة.

وتستخدم بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ وهي تعرف أحيانًا باسم صودا الخبيز "Baking Soda"، وقد تستخدم في علاج الحموضة أو عسر الهضم حيث تتفاعل مع الحمض مع انطلاق ثاني أكسيد الكربون .

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow CO_2 + NaCl + H_2O$$

وتعد كاتيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية ذات أهمية خاصة في غذاء الإنسان، ولذلك تعتبر الكاتيونات الأربعة (Na^+)، (K^+)، (Mg^{2+}) ، (Ca^{2+}) من الضروريات في غذاء الكائن الحي. كذلك وجد أن القليل من مركبات الليثيوم له أهمية خاصة في علاج الاضطرابات النفسية والعقلية ، ولكن يجب الحذر من أخذ كميات كبيرة من أملاح البريليوم بسبب تأثيرها الضار على الرئتين .



رقم الإيداع	٩٩ / ٥٩٨٤
I. S. B. N الترقيم الدولى	977- 10 -1246-0



أ. د أحمد مدحت إسلام

* دكتوراه فى الكيمياء العضوية من جامعة جلاسجو عام ١٩٥٤.
* عمل وكيلا لكلية هندسة الأزهر من ١٩٦٨ . ١٩٧٠.
* عميدا لكلية علوم الأزهر من ١٩٧٠ . ١٩٧٦ ورئيسا لقسم الكيمياء بها حتى ١٩٨٥، وما زال أستاذا متفرغا بها.
* قام بنشر أكثر من ١٠٠ بحث فى المجلات العالمية المتخصصة.
* أشرف على ٢٠٠ رسالة ماجستير ودكتوراه.
* عضو الجمعية الكيميائية المصرية.
* عضو الجمعية الكيميائية بلندن.
* عضو مجمع اللغة العربية.
* عضو الأكاديمية المصرية للعلوم.
* عضو مجلس العلوم الأساسية بأكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا.
* عضو المجمع العلمى المصرى.
* عضو اللجنة الدائمة لترقية الأساتذة.

أ. د مصطفى محمود عمارة

* دكتوراه فى الكيمياءالفيزيائية من جامعة ماريلاند أمريكا ١٩٧٠.
* أستاذ بكلية العلوم - بنين. جامعة الأزهر منذ عام ١٩٨١.
* أستاذ زائر بجامعة الملك عبد العزيز بجدة المملكة العربية السعودية ١٩٧٨ - ١٩٨٢ : ١٩٨٧ ١٩٩٢م.
* أستاذ زائر بجامعة أوكلاهوما فى الفترة ١٩٧٣ ١٩٧٥. وبجامعة ميتشجان ١٩٧٧ : ثم بجامعة أوكلاهوما ثانية صيف ١٩٨٧ بالولايات المتحدة الأمريكية.
* مجال التخصص: الدراسات الديناميكية والديناميكا الحرارية للتفاعلات السريعة فى المحاليل. دراسات لعمليات التآكل فى الأحماض. الاتحاد الأيونى وعمليات الميسلة فى المحاليل.
* أشرف على ثلاثين رسالة ماجستير ودكتوراه.
* له أربع مؤلفات فى مجال الكيمياء الفيزيائية والبيئة والعامة، وله أكثر من مائة بحث منشور فى مجالات علمية محلية وعالمية متخصصة.

هذا الكتاب

يشتمل الكتاب على عرض مستفيض للنظرية الذرية وتسلسها التاريخي وصولا إلى الجدول الدورى ودوره فى تقسيم العناصر الكيميائية المختلفة والترتيب الذرى لها والنظريات المختلفة التى تهتم بهذه الدراسة. ولقد روعى تقديم كل ما هو جديد وحديث فى مجال الكيمياء العامة وغير العضوية.

وكذلك استعرض الكتاب دراسة تفصيلية لعناصر كل مجموعة من المجموعات الرئيسية فى الجدول الدورى الحديث من الأولى حتى الثامنة، وذلك بأسلوب علمى شيق وسهل يفيد الطالب كمادة علمية، مع ذكر أى تطبيق حينما يوجد مجال لذلك. كما خصص باب لدراسة الأحماض والقلويات والنظريات العديدة التى تعالجها وأى تطبيقات عليها.

وقد تم تخصيص جزء واف من الكتاب لاستعراض المتراكبات من حيث كيفية مسمياتها وتقسيماتها وخواصها وتطبيقاتها العديدة لما لهذا المجال من أهمية واسعة ومعروفة فى أفرع الكيمياء المختلفة.

والكتاب يتضمن العديد من الأمثلة المحلولة لشرح القوانين المختلفة فى كل باب على حدة.

واللغة التى تمت بها كتابة الأبواب سهلة وبسيطة تساعد الطالب فى الكليات العملية المختلفة (علوم ـ تربية ـ زراعة ـ إعدادى أسنان وصيدلة) على تفهم المادة العلمية للكيمياء العامة وغير العضوية.